

Fábris Kossoski

Espalhamento Elástico de Elétrons por Isômeros de $C_2H_2Cl_2$, $C_4H_4N_2$ e C_3H_3NX ($X=NH$, O, S)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

Curitiba

2012

Kossoski, Fábris

Espalhamento elástico de elétrons por isômeros de $C_2H_2Cl_2$, $C_4H_4N_2$ e C_3H_3NX ($X=NH$, O , S) / Fábris Kossoski. - Curitiba, 2012.
103 f. : il., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.
Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega

1. Espalhamento (Física). 2. Elétrons. I. Bettega, Márcio Henrique Franco. II. Título.

CDD 539.759

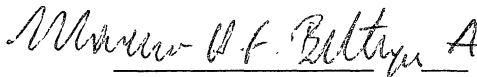


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TÍTULO: *ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ISÔMEROS DE C₂H₂CL₂, C₄H₄N₂ E C₃H₃NX (X = NH, O, S)*

FABRIS KOSSOSKI

Em sessão pública iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição esta banca examinadora, decidiu atribuir ao candidato o conceito global A

| Banca Examinadora | Assinatura | Conceito |
|--|---|----------|
| Prof. MÁRCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA (Orientador/Presidente) (UFPR) |  | <u>A</u> |
| Prof. MÁRCIO TEIXEIRA DO NASCIMENTO VARELLA (IFUSP) |  | <u>A</u> |
| Prof. SÉRGIO D' ALMEIDA SANCHEZ (UFPR) |  | <u>A</u> |

Curitiba, 27 de fevereiro de 2012

Agradecimentos

Alguns agradecimentos para quem, de uma maneira ou de outra, contribuiu para a realização desse trabalho.

- Aos meus pais, João Carlos e Márcia, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim.
- Aos meus irmãos, Jhony e Antony, pelas conversas e divagações.
- À Dávila, pelo seu carinho, companhia e apoio.
- Ao Professor Márcio Bettega, pela sua orientação e por seu exemplo.
- Aos colegas de grupo, pelas discussões e especulações. Em especial ao Thiago, que muito me ajudou quando eu estava começando.
- Aos professores Márcio Varella e Sérgio Sanchez, pelas sugestões e discussões.
- Aos amigos e colegas da graduação e da pós-graduação.
- Ao Professor Carlos de Carvalho, pelo suporte computacional.
- E ao CNPq, pela bolsa.

Resumo

Neste trabalho apresentamos seções de choque de espalhamento elástico de elétrons pelos isômeros $C_2H_2Cl_2$, $C_4H_4N_2$ e C_3H_3NX (onde $X=NH$, O , S). Os cálculos de espalhamento foram efetuados na aproximação de núcleos fixos, com uso do método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter, e nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Para os três isômeros $C_2H_2Cl_2$ apresentamos seções de choque integrais, de transferência de momento e diferenciais. O procedimento *Born-closure* é empregado a fim de levar em conta o efeito do momento de dipolo. As ressonâncias encontradas tiveram suas posições comparadas aos valores experimentais. Discutimos ainda o efeito isômero, que consiste em diferenças apresentadas pelas seções de choque de cada molécula. Para os três isômeros $C_4H_4N_2$ apresentamos seções de choque integrais. As ressonâncias são identificadas e caracterizadas. Suas posições são comparadas com os resultados encontrados na literatura. Cálculos de estrutura eletrônica também são efetuados para ajudar na interpretação dos resultados. Os seis sistemas C_3H_3NX , onde $X=NH$, O , S tiveram suas seções de choque integrais apresentadas. As ressonâncias são identificadas e comparadas ao resultado experimental existente. Também discutimos as diferenças nas características das ressonâncias de cada molécula. Para todos os sistemas estudados, nossos resultados concordam bem com os reportados experimentalmente. Foi desenvolvido ainda um novo esquema para a construção do espaço de configurações.

Abstract

In this work we present cross sections for elastic electron scattering from $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ and $\text{C}_3\text{H}_3\text{NX}$ (where $\text{X}=\text{NH}$, O , S) isomers. The scattering calculations were done in the fixed-nuclei approximation, with the Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter, in the static-exchange and in the static-exchange plus polarization approximations. For the three $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ isomers, we present integral, momentum transfer and differential cross sections. The *Born-closure* procedure is employed in order to consider the dipole moment effect. The identified resonances had their positions compared to the experimental values. We also discuss the isomer effect, which consists in differences presented in the cross sections of each molecule. For the three $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ isomers, we present integral cross sections. The resonances are identified and characterized. Their positions are compared to the results found in the literature. Electronic structure calculations were done as well, in order to help in the interpretation of the results. The six systems $\text{C}_3\text{H}_3\text{NX}$, where $\text{X}=\text{NH}$, O , S had their integral cross sections presented. The resonances are identified and compared to the existing experimental result. We also discuss the differences in the characteristics of the resonances of each molecule. For all the studied systems, our results agree well with the ones reported experimentally. We also developed a new scheme for the construction of the configuration space.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Lista de Figuras | vii |
| Lista de Tabelas | xi |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Descrição teórica | 6 |
| 2.1 O método Hartree-Fock-Roothaan | 6 |
| 2.2 Descrição do espalhamento | 10 |
| 2.2.1 Considerações gerais | 10 |
| 2.2.2 O método multicanal de Schwinger | 14 |
| 2.2.3 Aspectos numéricos | 18 |
| 2.2.4 Mudança de Referencial e Seções de Choque | 20 |
| 2.2.5 Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização | 22 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.3 | Orbitais virtuais melhorados (IVOs) e orbitais virtuais modificados (MVOs) | 24 |
| 2.4 | Pseudopotenciais | 25 |
| 2.5 | <i>Born closure</i> | 26 |
| 2.6 | Ressonâncias | 28 |
| 3 | Isômeros de $C_2H_2Cl_2$ | 31 |
| 3.1 | Introdução | 31 |
| 3.2 | Procedimentos computacionais | 32 |
| 3.3 | Resultados e discussão | 36 |
| 3.4 | Conclusões | 48 |
| 4 | Isômeros de $C_4H_4N_2$ | 49 |
| 4.1 | Introdução | 49 |
| 4.2 | Procedimentos computacionais | 51 |
| 4.3 | Resultados e discussão | 54 |
| 4.4 | Conclusões | 64 |
| 5 | Isômeros de C_3H_3NX (X= NH, O, S) | 66 |
| 5.1 | Introdução | 66 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.2 | Procedimentos computacionais | 68 |
| 5.3 | Resultados e discussão | 70 |
| 5.4 | Conclusões | 85 |
| 6 | Conclusões | 86 |
| A | A construção do espaço de configurações | 88 |
| A.1 | Introdução | 88 |
| A.2 | Procedimentos computacionais | 89 |
| A.3 | Resultados e discussão | 90 |
| A.4 | Conclusões | 94 |
| | Bibliografia | 95 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Ilustração de uma ressonância de forma | 29 |
| 3.1 | Estrutura geométrica dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$ | 33 |
| 3.2 | Seção de choque integral para os isômeros de $C_2H_2Cl_2$, nas aproximações SE e SEP. | 36 |
| 3.3 | Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero 1,1-DCE. | 38 |
| 3.4 | Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero cis-DCE. | 38 |
| 3.5 | Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero trans- DCE. | 39 |
| 3.6 | Representação do LUMO de cada isômero de $C_2H_2Cl_2$ | 40 |
| 3.7 | Representação do LUMO+1 de cada isômero de $C_2H_2Cl_2$ | 40 |
| 3.8 | Comparação entre as seções de choque dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$, na apro- ximação SEP, com e sem a correção do dipolo, e na aproximação SE, com e sem a correção do dipolo. | 42 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.9 | Comparação entre as seções de choque de transferência de momento dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$, nas aproximações SE e SEP. | 44 |
| 3.10 | Seção de choque integral para o 1,1-DCE e o 1,1- $C_2H_2F_2$ [35], nas aproximações SE e SEP. | 45 |
| 3.11 | Seções de choque diferenciais para os isômeros de $C_2H_2Cl_2$ | 46 |
| 3.12 | Seção de choque da onda-s e correspondente autofase para o trans-DCE, apresentando um mínimo de Ramsauer-Townsend. | 47 |
| 4.1 | Estrutura geométrica dos isômeros $C_4H_4N_2$ | 50 |
| 4.2 | Decomposição por simetrias da seção de choque integral da pirazina, nas aproximações SE e SEP. | 55 |
| 4.3 | Decomposição por simetrias da seção de choque integral da pirimidina, nas aproximações SE e SEP. | 56 |
| 4.4 | Decomposição por simetrias da seção de choque integral da piridazina, nas aproximações SE e SEP. | 58 |
| 4.5 | Orbitais π^* responsáveis pelas ressonâncias dos isômeros $C_4H_4N_2$ | 60 |
| 4.6 | Representação dos tipos de ressonância. | 62 |
| 4.7 | Seção de choque integral dos isômeros de $C_4H_4N_2$ | 63 |
| 4.8 | Seções de choque diferenciais dos isômeros de $C_4H_4N_2$ | 64 |
| 5.1 | Estrutura geométrica do pirrol, furano, tiofeno e seus aza-derivados. | 67 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.2 | Seções de choque integrais dos aza-derivados de pirrol, furano e tiofeno, calculadas na aproximação SE. | 71 |
| 5.3 | Seções de choque integrais da simetria A'' dos aza-derivados de pirrol, furano e tiofeno, calculadas na aproximação SE. Resultados ainda para o pirrol, furano e tiofeno. | 72 |
| 5.4 | Orbitais responsáveis pelas duas ressonâncias π^* do furano, isoxazol e oxazol. | 73 |
| 5.5 | Seção de choque integral da simetria A'' para a molécula de tiofeno, em sua geometria de equilíbrio e na geometria de equilíbrio do tiazol, e ainda para a molécula do tiazol, em sua geometria de equilíbrio e na geometria de equilíbrio do tiofeno. Cálculos realizados na aproximação SE. | 75 |
| 5.6 | Seção de choque integral da simetria A'' para a molécula de tiofeno, em sua geometria de equilíbrio e na geometria de equilíbrio do isotiazol, e ainda para a molécula do isotiazol, em sua geometria de equilíbrio e na geometria de equilíbrio do tiofeno. Cálculos realizados na aproximação SE. | 76 |
| 5.7 | Seções de choque integrais da simetria A' dos aza-derivados de pirrol, furano e tiofeno, calculadas na aproximação SE. | 78 |
| 5.8 | Orbitais responsáveis pelas ressonâncias σ_{anel}^* | 79 |
| 5.9 | Orbitais responsáveis pelas ressonâncias σ_{SC}^* | 79 |
| 5.10 | Seções de choque integrais das simetrias A' e A'' , do pirazol e do imidazol, calculadas na aproximação SEP. As barras são estimadas de acordo com os resultados experimentais da referência [44]. | 82 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.11 | Seções de choque integrais das simetrias A' e A'' , do isoxazol e do oxazol, calculadas na aproximação SEP. As barras são estimadas de acordo com os resultados experimentais da referência [44]. | 83 |
| 5.12 | Seções de choque integrais das simetrias A' e A'' , do isotiazol e do tiazol, calculadas na aproximação SEP. As barras são estimadas de acordo com os resultados experimentais da referência [44]. | 84 |
| A.1 | Posição do pico da ressonância π_2^* da pirimidina, em função do número de configurações, para cada esquema de polarização. | 92 |
| A.2 | Posição do pico da ressonância π_3^* da pirimidina, em função do número de configurações, para cada esquema de polarização. | 92 |
| A.3 | Distância entre os picos das ressonâncias π_2^* e π_3^* da pirimidina, em função do número de configurações, para cada esquema de polarização. | 94 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de carbono e cloro dos isômeros $C_2H_2Cl_2$ | 34 |
| 3.2 | Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de hidrogênio | 34 |
| 3.3 | Posições dos picos das ressonâncias π^* dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$, obtidas nos cálculos de espalhamento, determinadas experimentalmente [34] e através da lei de escala [74]. | 41 |
| 3.4 | Posições dos picos das ressonâncias σ^* dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$, obtidas nos cálculos de espalhamento, determinadas experimentalmente [34] e através da lei de escala [74]. | 41 |
| 4.1 | Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio dos isômeros $C_4H_4N_2$ | 51 |
| 4.2 | Posições dos picos das três ressonâncias π^* da pirazina, obtidas em nossos cálculos de espalhamento, e de acordo os resultados das referências [36], [39] e [40]. | 54 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.3 | Posições dos picos das três ressonâncias π^* da pirimidina, obtidas em nossos cálculos de espalhamento, e de acordo com os resultados das referências [36], [37] e [38]. | 56 |
| 5.1 | Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre, nos cálculos dos isômeros C_3H_3NX , $X= NH, O, S$ | 69 |
| 5.2 | Posições dos picos das ressonâncias π^* dos isômeros C_3H_3NX , $X=NH, O, S$, obtidas nos cálculos de espalhamento e determinadas experimentalmente [44]. | 80 |

Capítulo 1

Introdução

Processos de colisão de elétrons de baixa energia por átomos e moléculas são interessantes do ponto de vista de ciência básica e estão presentes em diversas áreas do conhecimento. As principais motivações do assunto estão vinculadas às áreas biológica e industrial.

O interesse na área biológica cresceu muito com a descoberta [1] de que elétrons de baixa energia são capazes de provocar danos ao DNA, tais como quebra de simples e dupla fita. Quando radiação ionizante incide sobre um tecido biológico, ocorre a geração de uma série de produtos secundários. Após o processo de termalização, elétrons de baixa energia constituem a espécie mais abundante. Esses elétrons são responsáveis por boa parte do dano causado ao material genético. Além disso, a quantidade de material danificado é fortemente dependente da energia do elétron incidente, o que indica a presença de ressonâncias no processo dissociativo. Numa ressonância, o elétron incidente é temporariamente aprisionado na região da molécula, formando um íon metaestável. Esse íon sobrevive por tempo suficiente de modo a alterar a dinâmica vibracional dos núcleos, possivelmente levando a molécula à dissociação. Além disso, o aprisionamento do elétron ocorre localmente no DNA [2], independente, portanto, de sua estrutura. Uma série de estudos (ver, por exemplo, as referências [3, 4, 5, 6]) sobre colisão de elétrons por subu-

nidades do DNA trouxe uma visão mais precisa e detalhada do assunto. O mecanismo aceito [7, 8] é de que o elétron incidente é capturado por uma base nitrogenada, seguido de uma transferência de carga para o esqueleto do DNA, onde então ocorre o rompimento da cadeia. No entanto, há uma série de questões não esclarecidas. A influência de outros processos na quebra das cadeias, o exato mecanismo da dissociação, a contribuição de cada tipo de ressonância, o efeito da fase condensada, entre outros, são questões em aberto.

Os grupos teóricos de espalhamento também vêm contribuindo para um maior entendimento da área. Os métodos de alto nível que oferecem uma boa descrição do espalhamento em baixas energias demandam muito recurso computacional, como tempo de processamento, memória e espaço em disco. Isso inviabiliza um tratamento adequado de sistemas que sejam muito grandes, como a molécula de DNA. No entanto, é possível estudar suas subunidades ou ainda moléculas orgânicas que se assemelham à essas subunidades de alguma maneira, os chamados precursores biológicos. Há uma série de trabalhos teóricos sobre colisão elástica de elétrons por elementos presentes no DNA [9, 10, 11, 12], nos quais as ressonâncias presentes nesses sistemas são identificadas e caracterizadas. Outra proposta dos teóricos da área é a de investigar sistemas que apresentem certas características em comum com o ambiente onde está o material genético. As ligações de hidrogênio existentes entre as bases nitrogenadas e a presença de água, por exemplo, podem vir a exercer um papel relevante na quebra das cadeias. Nesse sentido, busca-se avaliar a influência desses efeitos em sistemas menores [13, 14].

A principal motivação industrial e tecnológica para a área de colisões elétron-molécula está relacionada ao uso dos plasmas de processamento [15, 16, 17, 18]. A modelagem desses plasmas requer uma série de dados de entrada, inclusive seções de choque de espalhamento de elétrons pelas espécies presentes nesse ambiente. Num plasma de processamento, ou plasma frio, temos um gás parcialmente ionizado agindo sobre a superfície de um material. Os elétrons ionizados do plasma colidem com as moléculas neutras do gás, gerando outras espécies secundárias. Essas, por sua vez, atuam sobre o material que está sendo tratado, modificando suas características. Entre os tratamentos

realizados com plasmas de processamento temos corrosão controlada, recobrimento de superfícies, deposição de filmes poliméricos, descontaminação de materiais e nitretação de superfícies. Essas técnicas são utilizados na fabricação de dispositivos semicondutores, na produção de filmes finos, e na indústria microeletrônica, na fabricação de circuitos integrados.

Os plasmas de processamento podem vir a ter relevância na área energética, sendo aplicados na produção do bioetanol. Há uma proposta no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) de utilização desses plasmas no pré-tratamento da biomassa de cana-de-açúcar [19], o que apresentaria uma série de vantagens sobre as técnicas usualmente empregadas. Possíveis aplicações podem surgir ainda na questão de combustíveis. Um feixe de elétrons de baixa energia incidindo sobre um ambiente de combustão [20], por exemplo, pode levar a processos dissociativos. Essa tecnologia pode vir a gerar uma diminuição na emissão dos gases mais nocivos ou um aumento na eficiência da queima do combustível.

Podemos citar ainda aplicações na área ambiental, onde há o interesse no controle da emissão de gases poluentes [21], através do uso de plasmas de processamento. Dentro da astrofísica, há colisões de elétrons por moléculas nos meios interestelares e em atmosferas planetárias [22]. O estudo de auroras boreais [23], da evolução da camada de ozônio [24], e da reentrada de satélites na atmosfera terrestre [25] também fazem uso dos conhecimentos da área de espalhamento.

A aquisição de dados experimentais relativos ao espalhamento de elétrons por moléculas é bastante complexa, sendo necessário uma série de cuidados. É fundamental, por exemplo, trabalhar em alto vácuo, possuir um feixe de elétrons com uma banda estreita em energia, ter os equipamentos muito bem calibrados, entre outros fatores. Além disso, espécies muito reativas ou instáveis se tornam intratáveis experimentalmente. Os métodos teóricos constituem uma possibilidade interessante na compreensão dos processos de espalhamento. Os cálculos auxiliam na caracterização e interpretação dos resultados, além de servir de referência para comparação com outros resultados teóricos e experimentais. Em certas situações, como em espécies muito reativas ou instáveis, os cálculos

teóricos se apresentam como única alternativa [26].

A colisão elétron-molécula é um problema de muitos corpos, apresentando uma série de complicações que impossibilitam a obtenção de uma solução analítica. Isso exige uma série de aproximações, de modo a tornar o problema viável computacionalmente. A flexibilidade no formalismo teórico, nas técnicas matemáticas e nas aproximações empregadas dá origem a uma série de métodos que tratam o problema de espalhamento. Para baixas energias (até ~ 50 eV), destacam-se o método multicanal de Schwinger [27, 28], o método de Kohn complexo [29], o método da matriz R [30], e métodos que fazem uso de potenciais modelo [31, 32].

Nesse trabalho são apresentadas seções de choque de espalhamento elástico de elétrons por isômeros de $C_2H_2Cl_2$, $C_4H_4N_2$ e C_3H_3NX ($X=NH$, O, S). As seções de choque foram calculadas na aproximação de núcleos fixos, com o método multicanal de Schwinger [27, 28], em sua versão implementada com pseudopotenciais [33], e dentro das aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização.

O interesse nos três isômeros de $C_2H_2Cl_2$ está na discussão do efeito isômero. Esse efeito consiste em diferenças existentes no processo de espalhamento por cada uma das moléculas. Avaliamos ainda a presença de ressonâncias de forma, comparando suas posições com o resultado experimental de Burrow *et al.* [34]. O efeito das ressonâncias e do momento de dipolo de cada molécula sobre o efeito isômero é discutido. As seções de choque são comparadas ainda com o resultado de Makochekanwa *et al.* [35] para a molécula de 1,1- $C_2H_2F_2$.

A molécula de pirimidina, de fórmula molecular $C_4H_4N_2$, forma algumas das bases nitrogenadas presentes no material genético. Ela serve portanto, como um protótipo interessante no estudo de colisões de elétrons de baixa energia por subunidades do DNA. Nosso objetivo consiste em identificar e caracterizar as ressonâncias dessa molécula. Apresentamos resultados ainda para seus dois isômeros, pirazina e piridazina. As posições das ressonâncias dos três sistemas são comparadas com os valores experimentais de Nenner e Schulz [36]. Comparamos ainda com os trabalhos existentes da pirimidina, de Modelli *et al.* [37] e de Palihawadana *et al.* [38], e com os trabalhos da

pirazina, de Winstead e McKoy [39] e de Mařín e Gorfinkiel [40].

A substituição de um grupo C–H do anel aromático do pirrol, furano e ti-feno por um átomo de nitrogênio dá origem aos seus aza-derivados, de fórmula molecular C_3H_3NX , onde $X=NH$, O, S. Já existem trabalhos que discutem as ressonâncias do pirrol [41] e do furano [42, 43]. Estamos interessados em identificar as diferenças e semelhanças das ressonâncias de forma dos aza-derivados. Discutimos de que forma as ressonâncias se comportam sob o efeito do nitrogênio substituído, da posição onde é realizada a substituição e do heteroátomo X. As posições das ressonâncias são comparadas com os valores experimentais de Modelli e Burrow [44].

No capítulo seguinte é realizada toda a descrição teórica. Na sequência são expostos os resultados de cada sistema estudado. No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados para os isômeros de $C_2H_2Cl_2$. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados para os isômeros de $C_4H_4N_2$. E no capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados para os isômeros de C_3H_3NX ($X=NH$, O, S). Finalmente, no capítulo 5, as conclusões gerais do trabalho são colocadas. No apêndice A, apresentamos ainda os resultados de um estudo sobre a construção do espaço de configurações.

Capítulo 2

Descrição teórica

Nesse capítulo é apresentada toda a discussão teórica pertinente ao trabalho. Inicialmente é feita a descrição do alvo molecular, dentro da aproximação Hartree-Fock. Na sequência é apresentado o problema geral do espalhamento elétron-molécula. O método multicanal de Schwinger, utilizado em nossos cálculos, é então descrito. Em seguida são apresentados os orbitais virtuais melhorados e modificados e os pseudopontenciais. Apresentamos por fim o procedimento *Born-closure* e uma breve discussão sobre ressonâncias. Em todo o capítulo são empregadas unidades atômicas ($\hbar = m = e = 1$), de modo que $1 \text{ hartree} \simeq 27,212 \text{ eV}$.

2.1 O método Hartree-Fock-Roothaan

Antes da descrição do espalhamento é necessária a descrição dos estados inicial e final da molécula isolada. Os cálculos de estrutura eletrônica são realizados dentro da aproximação Born-Oppenheimer. Essa aproximação consiste em separar a função de onda da molécula nas partes nuclear e eletrônica. A diferença em três ordens de magnitude na escala de tempo dos movimentos característicos dos núcleos e dos elétrons justifica o

desacoplamento entre os dois movimentos. O problema passa a ser então o de descrever N elétrons num campo eletrostático de M núcleos. O hamiltoniano eletrônico assume a forma:

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

onde $\frac{1}{2} \nabla_i^2$ é o operador energia cinética do i -ésimo elétron, $\frac{Z_A}{r_{iA}}$ é o operador energia potencial de interação entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo e $\frac{1}{r_{ij}}$ é o operador de energia potencial de interação entre o i -ésimo elétron e o j -ésimo elétron.

A descrição eletrônica do estado fundamental é então realizada dentro da aproximação Hartree-Fock [45]. Essa aproximação consiste em tomarmos a função de onda eletrônica como um determinante de Slater de funções de uma partícula χ_i , chamados de spin-orbitais. Cada spin-orbital χ_i , por sua vez, é o produto de uma função espacial φ_i (orbital molecular) e a parte de spin (up ou down).

Tomamos então a energia eletrônica como um funcional dos spin-orbitais:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle, \quad (2.2)$$

e aplicamos o método variacional. Para sistemas com camada fechada, a parte dos spins é somada, restando apenas a parte espacial. Nesse caso, teremos $N/2$ orbitais moleculares ocupados, cada um comportando dois elétrons, um com cada estado de spin. Obtemos então um conjunto de equações integro-diferenciais não-lineares acopladas para os orbitais moleculares, as equações de Hartree-Fock [45]:

$$f(1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_1), \quad (2.3)$$

onde ε_i é a energia associada ao orbital i e f é o operador de Fock, que representa um hamiltoniano efetivo para o elétron 1. Esse é dado por:

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1). \quad (2.4)$$

O termo $h(1)$ contém a contribuição da energia cinética e da interação do elétron com os núcleos:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|}. \quad (2.5)$$

E $v^{HF}(1)$ é o potencial de Hartree-Fock, que corresponde ao potencial efetivo exercido por todos os outros elétrons sobre o elétron 1. Esse operador é dado por:

$$v^{HF}(1) = \sum_j^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)], \quad (2.6)$$

onde $J_j(1)$ e $K_j(1)$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca:

$$J_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_2) \right] \varphi_i(\vec{r}_1), \quad (2.7)$$

$$K_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_2) \right] \varphi_j(\vec{r}_1). \quad (2.8)$$

Na prática, o problema é resolvido através da introdução de um conjunto de funções de base [46]. Cada orbital molecular φ_i é expandido numa base conhecida de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (2.9)$$

Esse conjunto de funções não precisa necessariamente ser ortonormal. Por isso definimos a integral de overlap entre dois orbitais atômicos:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (2.10)$$

A introdução de um conjunto de funções de base transforma as equações integro-diferenciais num conjunto de equações algébricas. Essas são as equações de Hartree-Fock-Roothaan:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.11)$$

onde $i = 1, 2, \dots, k$, $C_{\nu i}$ é a matriz dos coeficientes de expansão, $S_{\mu\nu}$ é a matriz de overlap, ε_i é a energia associada ao orbital i e $F_{\mu\nu}$ é a matriz de Fock. A matriz de Fock corresponde a um operador hamiltoniano efetivo de uma partícula, podendo ser escrita como:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{nucl} + G_{\mu\nu}, \quad (2.12)$$

onde $H_{\mu\nu}^{nucl}$ é a parte que considera as interações de um elétron (energia cinética e interação elétron-núcleo), e $G_{\mu\nu}$ é a parte que considera as interações de dois elétrons. Explicitamente:

$$H_{\mu\nu}^{nucl} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}, \quad (2.13)$$

onde as contribuições da energia cinética ($T_{\mu\nu}$) e energia potencial nuclear ($V_{\mu\nu}^{nuc}$) são dadas respectivamente por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (2.14)$$

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (2.15)$$

A contribuição advinda das interações elétron-elétron é dada por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (2.16)$$

onde a matriz densidade de carga é dada por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (2.17)$$

e $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ são as integrais de dois elétrons:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_\lambda(\vec{r}_2) \phi_\sigma(\vec{r}_2). \quad (2.18)$$

As equações de Hartree-Fock-Roothaan definem um problema de autovalor generalizado não-linear. Generalizado devido à presença da matriz de overlap S , e não-linear porque a matriz de Fock depende da matriz dos coeficientes C . Definido o sistema (coordenadas e cargas de todos os núcleos atômicos) e o conjunto de funções de base $\{\phi_i\}$, o problema é resolvido através do método do campo auto-consistente. Inicialmente são calculadas e armazenadas todas as integrais de um elétron (equações 2.14 e 2.15) e de dois elétrons (equação 2.18). Assumimos uma dada solução, gerando assim uma matriz de coeficientes $C^{(1)}$. A matriz de Fock $F^{(1)}$ é então construída a partir desses coeficientes e das integrais que foram armazenadas. O problema de autovalor é resolvido, determinando assim um novo conjunto de coeficientes $C^{(2)}$. Esses novos coeficientes são então utilizados para a construção de um novo operador de Fock $F^{(2)}$, e um novo problema de autovalor é resolvido. O processo se repete até que haja convergência na energia eletrônica do estado fundamental. Finalmente, obtemos a matriz dos coeficientes C , e os autovalores ε_i , que

determinam a forma e a energia dos orbitais moleculares. A energia eletrônica é calculada da expressão:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{nuc} + F_{\mu\nu}). \quad (2.19)$$

Somando à energia de repulsão nuclear, a qual assume um valor constante na aproximação de núcleos fixos, temos a energia total da molécula:

$$E_{tot} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (2.20)$$

São empregadas funções gaussianas-cartesianas para representar os orbitais atômicos da expansão 2.9. Essas funções assumem a forma:

$$\lambda_{lmn}^{\alpha \vec{r}_0}(\vec{r}) = N_{\alpha} (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (2.21)$$

onde \vec{r} é a posição espacial, $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ é a posição onde a função está centrada, N_{α} é um fator de normalização, α é o expoente da parte gaussiana e $\{l, m, n\}$ são os expoentes da parte cartesiana, podendo assumir os valores inteiros $0, 1, 2, \dots$. Se $l + m + n = 0$ temos uma função tipo s , se $l + m + n = 1$ temos uma função tipo p , se $l + m + n = 2$ temos uma função tipo d , e assim por diante. A grande vantagem no uso dessas funções está nos cálculos das integrais de um e de dois elétrons, que podem ser computadas analiticamente [47, 48]. Dentro de cada capítulo de resultados, é apresentado o conjunto de funções de base utilizado. Para cada função, é especificado seu tipo (s , p ou d), seu expoente da parte gaussiana α e o átomo em que está centrada.

2.2 Descrição do espalhamento

2.2.1 Considerações gerais

Passamos agora ao problema de descrever o processo de espalhamento de um projétil por um alvo. Basicamente, temos um feixe de partículas com energia bem

definida que incide sobre um alvo, são espalhadas e, por fim, detectadas numa região suficientemente afastada.

Na colisão de um elétron por uma molécula, há uma série de processos que podem vir a ocorrer. Quando o elétron não transfere energia para os graus de liberdade internos da molécula, temos espalhamento elástico. Quando há essa transferência de energia, o processo é inelástico. Nesse caso, podemos ter excitação eletrônica, excitação vibracional e excitação rotacional. Pode ocorrer ainda ionização, em que um ou mais elétrons da molécula são ejetados. Por fim, há a possibilidade de dissociação molecular. Quando os graus de liberdade dos núcleos não são relevantes, o problema é tratado na aproximação de núcleos fixos. Quando ocorre o movimento nuclear, como no caso de excitação vibracional e dissociação, fazemos a separação das partes eletrônica e nuclear. O problema eletrônico é resolvido para algumas conformações dos núcleos, enquanto o problema nuclear é tratado numa próxima etapa. Cada estado assintótico do sistema molécula + elétron é denominado *canal*. Temos então o canal elástico, os canais de excitação eletrônica, os canais de ionização etc. Durante a colisão a energia total do sistema deve se conservar:

$$E = \frac{k_l^2}{2} + E_l = \frac{k_{l'}^2}{2} + E_{l'}, \quad (2.22)$$

onde E é a energia total do sistema, $k_l^2/2$ ($k_{l'}^2/2$) é a energia inicial (final) do elétron e E_l ($E_{l'}$) é energia inicial (final) da molécula.

Quando um dado processo satisfaz a equação 2.22, o canal correspondente é dito aberto, e haverá uma probabilidade de que esse processo ocorra. Se, no entanto, um processo viola a equação 2.22, então o canal é dito fechado, e não haverá possibilidade de que tal processo ocorra. Ainda assim, os canais fechados são de suma importância, como será discutido adiante, pois descrevem o efeito de polarização do alvo sob a presença da partícula incidente.

Estamos interessados na descrição do espalhamento de um elétron incidente de baixa energia (até ~ 50 eV) por uma molécula neutra. A situação é de baixa energia porque a energia cinética do elétron incidente é comparável à energia cinética dos elétrons de valência da molécula. Nesse regime de energia, efeitos relativísticos e interação

spin-órbita, por exemplo, não são importantes. O hamiltoniano de espalhamento será:

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V, \quad (2.23)$$

onde H_N é o hamiltoniano da molécula neutra, $T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2$ é o operador energia cinética do elétron incidente e $V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1}-\vec{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1}-\vec{r}_A|}$ é o potencial de interação elétron-molécula.

Buscamos a solução estacionária do problema $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$. A função de onda deve satisfazer a equação de Schroedinger:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = 0, \quad (2.24)$$

onde

$$\hat{H} = E - H_{N+1}, \quad (2.25)$$

e E é a energia total do sistema.

Além disso, a função de onda deve satisfazer a condição de contorno do problema. Na região assintótica ($r_{N+1} \rightarrow \infty$), queremos que

$$|\Psi_{\vec{k}_l}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = |S_{\vec{k}_l}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle + \sum_{l'} f_{l,l'}(\vec{k}_{l'}, \vec{k}_l) \left| \frac{e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right\rangle, \quad (2.26)$$

onde os índices l e l' indicam o estado do sistema, lembrando que o estado do alvo e do elétron espalhado estão vinculados pela equação 2.22. O primeiro termo da equação 2.26 é a solução do problema sem interação:

$$H_0 |S_{\vec{k}_l}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = (E_l + k_l^2/2) |S_{\vec{k}_l}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (2.27)$$

sendo separável em duas partes:

$$|S_{\vec{k}_l}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \otimes |e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{r}_{N+1}}\rangle, \quad (2.28)$$

onde $|\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle$ é um estado da molécula isolada, enquanto que $|e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{r}_{N+1}}\rangle$ é a solução de partícula livre do elétron incidente.

O segundo termo da equação 2.26 representa a condição de contorno imposta. Para cada canal aberto l' , temos uma onda esférica divergindo do alvo, modulada

em magnitude e angularmente pela amplitude de espalhamento $f_{l,l'}(\vec{k}_{l'}, \vec{k}_l)$. Esse termo contém toda a informação relativa ao processo de espalhamento, e constitui o objeto de interesse de qualquer método teórico.

Usando o método da função de Green, podemos representar a equação de Schroedinger numa forma integral, a qual passa a incorporar a condição de contorno. Essa equação integral é a equação de Lippmann-Schwinger:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.29)$$

onde $|S_{\vec{k}_i}\rangle$ é a solução do problema homogêneo, dado na equação 2.28, e $G_0^{(\pm)}$ é o operador de Green associado ao operador $\hat{H} = E - H_0$, sendo dado por:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}. \quad (2.30)$$

O índice (\pm) está relacionado à forma da função de onda na região assintótica. O sinal $(+)$ está associado a uma onda plana mais uma onda esférica divergente. E o sinal $(-)$ corresponde a uma onda esférica convergente mais uma onda plana. A situação física é aquela do índice $(+)$, embora ambas sejam soluções matematicamente possíveis.

O operador de Green pode ser representado na base de autoestados do operador $H_0 = H_N + T_{N+1}$:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{E - E_l - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (2.31)$$

onde o símbolo \sum_l representa uma soma sobre os estados discretos do alvo e uma integral sobre os estados do contínuo, enquanto que a integral em \vec{k} é realizada sobre o momento da partícula livre. Substituindo a relação $E = E_l + \frac{k_l^2}{2}$, da equação 2.22, temos a seguinte representação do operador de Green:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{(k_l^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon}. \quad (2.32)$$

2.2.2 O método multicanal de Schwinger

O método de multicanal Schwinger (SMC) foi desenvolvido para o estudo de colisões de elétrons de baixa energia por moléculas [27, 28]. Apresenta esse nome por ser uma extensão multicanal do princípio variacional de Schwinger [49]. No método SMC, as interações eletrostática, efeitos de troca, correlação, polarização, e acoplamento multicanal são considerados totalmente de maneira *ab-initio*, dispensando o uso de potenciais modelo. A principal característica e vantagem do método está no uso de funções de quadrado integrável (funções L^2), como será apontado adiante. Essa propriedade permite o uso de funções gaussianas-cartesianas, com todas as vantagens que essas funções apresentam. Na sequência é realizada a descrição do método.

O ponto de partida é a equação de Lippmann-Schwinger (equação 2.29). Multiplicando a equação por V e rearranjando, temos:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.33)$$

onde

$$A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (2.34)$$

A amplitude de espalhamento pode ser escrita nas duas formas abaixo [50], uma para cada condição de contorno:

$$f = -\frac{1}{2\pi}\langle S_{\vec{k}_f}|V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.35)$$

$$f = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|V|S_{\vec{k}_i}\rangle. \quad (2.36)$$

A primeira expressão está relacionada à uma onda plana incidente mais uma onda esférica divergindo. A segunda expressão corresponde à uma onda esférica convergindo mais uma onda plana espalhada.

Substituindo a equação 2.33 na equação 2.36, obtemos uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (2.37)$$

Calculando (2.35)+(2.36)-(2.37), obtemos a forma bilinear da amplitude de espalhamento:

$$f = -\frac{1}{2\pi}[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (2.38)$$

Impondo que a amplitude de espalhamento escrita na forma da equação 2.38 seja variacionalmente estável sob pequenas variações de $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, obtemos a condição:

$$A^{(-)\dagger} = A^{(+)}. \quad (2.39)$$

A fim de que o princípio variacional possa ser efetivamente empregado para o cálculo da amplitude de espalhamento, a condição de estabilidade variacional (equação 2.39) deve ser obedecida. Isso só ocorrerá se o lado direito da equação 2.29 for antissimétrico, pois a função de onda de espalhamento $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ o é. Para tal, é necessário que o operador de Green escrito na forma 2.32 inclua todos os canais do alvo, inclusive os canais de ionização [51].

A função de onda de espalhamento é expandida num conjunto de funções de base $\{\chi_\mu\}$ de $(N + 1)$ partículas:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_{\mu}\rangle, \quad (2.40)$$

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_{\nu} a_{\nu}^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle \chi_{\nu} |. \quad (2.41)$$

A amplitude de espalhamento é então tomada como um funcional, onde os coeficientes da expansão são os parâmetros variacionais. Estabelecendo que a amplitude de espalhamento seja estável em primeira ordem:

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_{\mu}^{(+)}} = \frac{\partial[f]}{\partial a_{\nu}^{(-)*}} = 0, \quad (2.42)$$

obtemos as expressões para os coeficientes e para a função de onda. Com esses coeficientes, obtemos a seguinte expressão variacional para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.43)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.44)$$

e

$$A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V. \quad (2.45)$$

Nota-se que as funções de base $\{\chi_m\}$ sempre aparecem multiplicadas pelo potencial de interação V . Na região assintótica temos $V \rightarrow 0$, o que isenta as funções de base de possuírem comportamento assintótico correto. Desse modo, é necessário que a função de onda seja bem descrita apenas na região do alcance do potencial, o que permite o uso de funções de quadrado integrável (L^2) na representação de $\{\chi_m\}$. Toda a informação a respeito da condição de contorno está contida no operador de Green $G_0^{(+)}$. A expressão para a amplitude de espalhamento 2.43 é correta, e possibilita o uso de funções L^2 , mas ainda não é viável computacionalmente. Isso se dá devido a presença dos estados do contínuo do alvo no operador de Green $G_0^{(+)}$, representando a possibilidade de ionização. Nesse caso, haveria dois ou mais elétrons livres na região assintótica submetidos ao potencial de um cátion. Essa interação é de longo alcance, tornando difícil um tratamento adequado. Para baixas energias do elétron incidente, no entanto, os canais de ionização são pouco relevantes frente aos outros canais. Os termos relativos à ionização são portanto retirados do operador de Green. Isso é feito através de um operador P que projeta sobre os canais abertos do alvo:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|. \quad (2.46)$$

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger no espaço definido por P , e rearranjando, temos que:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.47)$$

com

$$A^{(+)} = V P - V G_P^{(+)} V, \quad (2.48)$$

sendo ainda $G_P^{(+)}$ o operador de Green projetado no espaço definido por P :

$$G_P^{(+)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{(k_l^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon}. \quad (2.49)$$

No entanto, na forma como o operador $A^{(+)}$ está escrito, não há mais garantia de estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento, pois em geral $[V, P] \neq 0$, o que implica que $A^{(-)\dagger} \neq A^{(+)}$. A fim de construir uma nova expressão para o operador $A^{(+)}$, devemos recuperar a informação contida no espaço complementar ao do operador P , que contém a contribuição dos canais fechados. Inicialmente separamos a função de onda em duas componentes:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.50)$$

onde a é um parâmetro que será definido mais tarde.

Ela deve satisfazer a equação de Schroedinger:

$$\hat{H}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H} \left[aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = 0. \quad (2.51)$$

Substituindo a equação de Lippmann-Schwinger projetada 2.47 na expressão acima e desenvolvendo os cálculos, teremos:

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.52)$$

onde

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.53)$$

Essa forma do operador $A^{(+)}$ satisfaz a condição para estabilidade variacional $A^{(-)\dagger} = A^{(+)}$, para todos os elementos de matriz que envolvem funções L^2 , para qualquer valor do parâmetro a . Para elementos de matriz que envolvem funções do contínuo, no entanto, essa condição não é satisfeita. Devemos impor, portanto, que tais elementos de matriz se anulem, sob a escolha apropriada de a . Tomando $a = N + 1$ essa exigência é satisfeita. Com isso, a condição de estabilidade variacional $A^{(-)\dagger} = A^{(+)}$ é válida para todos os elementos de matriz, permitindo então o uso do princípio variacional para o cálculo da amplitude de espalhamento. O procedimento é o mesmo do apresentado anteriormente. Expande-se a função de onda numa base conhecida de funções de quadrado integrável:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(+)}(\vec{k}_i)|\chi_{\mu}\rangle, \quad (2.54)$$

e usa-se o princípio variacional para a amplitude de espalhamento escrita na forma bilinear, onde os coeficientes da expansão são tomados como parâmetros variacionais. A expressão final para a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.55)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.56)$$

e

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.57)$$

2.2.3 Aspectos numéricos

Apresentamos na sequência alguns detalhes sobre o cálculo do elemento de matriz envolvendo o operador de Green. Escrito na forma da equação 2.32, ele pode ser separada em parte real (valor principal de Cauchy) e imaginária (resíduo):

$$G_P^{(+)} = G_P^{Pr} + G_P^R, \quad (2.58)$$

onde

$$G_P^R = i\pi \sum_l^{abertos} k_l \int d\Omega_{k_l} |\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}| \quad (2.59)$$

e

$$G_P^{Pr} = \sum_l^{abertos} \mathcal{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{(k_l^2 - k^2)/2} \int d\Omega_{k_l} |\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|. \quad (2.60)$$

O elemento de matriz da equação 2.56 que contém o operador de Green também pode ser separado em parte real e imaginária:

$$\langle \chi_m | VG_P^{(+)}V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | VG_P^{Pr}V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | VG_P^R V | \chi_n \rangle, \quad (2.61)$$

onde

$$\langle \chi_m | VG_P^R V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_l^{abertos} k_l g_{mn}^l(k_l) \quad (2.62)$$

é o termo *on-shell* e

$$\langle \chi_m | V G_P^{Pr} V | \chi_n \rangle = \sum_l^{\text{abertos}} \mathcal{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{(k_l^2 - k^2)/2} g_{mn}^l(k), \quad (2.63)$$

é o termo *off-shell*, com

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_{k_l} \langle \chi_m | V | \Phi_l \vec{k} \rangle \langle \Phi_l \vec{k} | V | \chi_n \rangle. \quad (2.64)$$

As integrais angulares em $d\Omega_{k_l}$ da equação 2.64 e as integrais radiais em k da equação 2.63 são calculadas numericamente [52], através da quadratura de Gauss-Legendre.

Como apontado anteriormente, o método SMC permite o uso de funções L^2 . A escolha natural são as funções gaussianas-cartesianas, apresentadas na equação 2.21. Desse modo, todas as integrais no espaço real $\{\vec{r}\}$ presentes nas equações 2.55, 2.56 e 2.64 podem ser calculadas analiticamente. Teremos as integrais de um elétron entre duas funções gaussianas-cartesianas e as integrais de dois elétrons entre quatro funções gaussianas-cartesianas, essencialmente as mesmas presentes nos cálculos de estado ligado (equações 2.14, 2.15 e 2.18). A novidade está nas integrais envolvendo uma onda plana. Nesse caso, as integrais de um elétron assumem a forma:

$$(\alpha | \vec{k}) = \int d\vec{r}_1 \alpha(\vec{r}_1) \mathcal{O}_1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}, \quad (2.65)$$

envolvendo uma função gaussiana-cartesiana α , o operador de um elétron \mathcal{O}_1 (energia cinética ou interação elétron-núcleo) e uma onda plana. Enquanto que as integrais de dois elétrons serão:

$$(\alpha \beta | \gamma \vec{k}) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}, \quad (2.66)$$

envolvendo três funções gaussianas-cartesianas α , β e γ , o operador de dois elétrons (interação elétron-elétron) e uma onda plana.

2.2.4 Mudança de Referencial e Seções de Choque

A amplitude de espalhamento f^{smc} foi obtida no referencial fixo da molécula. Isso permite que as simetrias do sistema sejam exploradas, diminuindo o custo computacional. Contudo, é necessário obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório, para então efetuar o cálculo das seções de choque diferenciais [53].

Inicialmente a amplitude de espalhamento calculada na equação 2.55 é expandida em harmônicos esféricos:

$$f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (2.67)$$

onde

$$f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \quad (2.68)$$

No referencial do laboratório, tomamos a direção do feixe incidente \hat{k}_i coincidente ao eixo z . O referencial da molécula, de coordenadas (x, y, z) é então rotacionado para o referencial do laboratório, de coordenadas (x', y', z') . Para tal são utilizadas as matrizes de Wigner [54] $D_{m,m'}^{(l)}(\varphi_i, \theta_i, 0)$, onde φ_i e θ_i são os ângulos azimutal e polar associados ao eixo z . No novo referencial, os harmônicos esféricos assumem a forma:

$$Y_l^m(\hat{k}_f') = \sum_{\mu} D_{\mu,m}^{(l)}(\varphi_i, \theta_i, 0) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f). \quad (2.69)$$

Invertendo essa relação e substituindo na equação 2.67 obtemos a expressão para a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório:

$$f^L(\vec{k}_f', \vec{k}_i) = \sum_{l,m,\mu} f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) D_{m,\mu}^{(l)*}(\varphi_i, \theta, 0) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f'). \quad (2.70)$$

Nesse ponto podemos calcular efetivamente as seções de choque, que constituem o objeto central numa situação de espalhamento. Temos a seção de choque diferencial $(d\sigma/d\Omega)^L$, sendo definida como a razão entre o fluxo de partículas espalhadas e a densidade de fluxo de partículas incidentes. Ela fornece uma medida das direções preferenciais para onde o projétil é espalhado. Pode ser obtida da amplitude de espalhamento

através da expressão:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^L(\theta_f, \phi_f, k_i, k_f) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2. \quad (2.71)$$

A integral em $d\hat{k}_i$ representa uma média sobre todas as direções do elétron incidente. Ou, de forma equivalente, uma média sobre as orientações espaciais da molécula. Isso é feito porque num experimento envolvendo colisão de elétrons por moléculas em fase gasosa, as moléculas estão orientadas aleatoriamente. A quadratura de Gauss-Legendre é utilizada novamente no cálculo da integral em $d\hat{k}_f$, na equação 2.68, e da integral em $d\hat{k}_i$, na equação 2.71. Por fim, a seção de choque diferencial usualmente apresentada $d\sigma/d\Omega$ é obtida ao realizar uma média sobre a direção azimutal ϕ_f , uma média sobre os estados iniciais do spin e uma soma sobre os estados finais do spin, passando a depender apenas da direção θ_f e das energias inicial e final do projétil.

Integrando essa seção de choque diferencial ao longo da direção θ_f , obtemos a seção de choque integral:

$$\sigma(k_i, k_f) = \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (2.72)$$

a qual depende apenas das energias inicial e final da partícula incidente. A seção de choque integral dá uma medida da probabilidade de que projétil e alvo interajam, havendo então uma transição do canal inicial i para o canal final f .

Outra quantidade de interesse é a seção de choque de transferência de momento, definida como:

$$\sigma_{mt} = \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) [1 - \cos(\theta_f)] \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (2.73)$$

Devido ao fator $[1 - \cos(\theta)]$ essa seção de choque ignora as partículas espalhadas na direção frontal $\theta \sim 0$, e dá maior peso àquelas que mais transferem momento ao alvo, quando $\theta \sim \pi$.

Nesse trabalho nos concentramos em espalhamento elástico. Nesse caso, $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$, P projeta apenas no estado fundamental da molécula:

$$P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|, \quad (2.74)$$

e as seções de choque calculadas são ditas elásticas.

2.2.5 Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização

Resta discutir de que forma é construída a base de $(N+1)$ partículas que representa a função de onda de espalhamento. Cada função χ_m é denominada *configuração*, e o conjunto de funções $\{\chi_m\}$ é chamado de *espaço de configurações*. O nível de aproximação de um cálculo de espalhamento no método SMC está definido pelo espaço de configurações. Uma vez que o método SMC é um método variacional, um maior espaço de configurações gera maior flexibilidade na função de onda, o que em geral se reflete numa melhor descrição do espalhamento. Cada configuração é tomada como um produto antissimetrizado de um estado do alvo e de uma função que representa o elétron incidente, denominado orbital de espalhamento. Os cálculos são realizados em dois níveis de aproximação, a aproximação estático-troca (SE, do inglês *static-exchange*) e a aproximação estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *static-exchange plus polarization*).

Dentro da aproximação estático-troca (SE), o espaço de configurações é gerado como:

$$|\chi_m\rangle = A_{N+1}|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.75)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ representa o estado fundamental da molécula, sendo dado por um determinante de Slater de N elétrons, $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador de $N + 1$ partículas.

O orbital de espalhamento $|\phi_m\rangle$ representa o elétron incidente nas vizinhanças da molécula. Em geral os orbitais virtuais obtidos no cálculo de estado ligado são utilizados para representar os orbitais de espalhamento. Nesse nível de aproximação consideramos apenas o estado fundamental para descrever a molécula. Isso significa que sua nuvem eletrônica permanecerá congelada no decorrer da colisão. Quando o elétron incide

com energia tipicamente superior a ~ 20 eV, os elétrons da molécula não têm tempo para se rearranjar sob sua presença, e a aproximação SE é adequada. Para energias inferiores, no entanto, o elétron incide mais lentamente, permitindo uma distorção mais significativa da nuvem eletrônica. Nesse caso devemos ir além da aproximação SE.

Na aproximação estático-troca mais polarização (SEP), o espaço de configurações é aumentado, e passa a contar com configurações do tipo:

$$|\chi_{im}\rangle = A_{N+1}|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.76)$$

onde $|\Phi_i\rangle$ corresponde a uma excitação virtual da molécula, $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador.

Nesse nível de aproximação permitimos que haja deformação da nuvem eletrônica sob a presença do elétron incidente. Isso é feito através da inclusão de estados excitados do alvo, que vem a dar maior flexibilidade para a função de onda. Os estados $|\Phi_i\rangle$ são gerados a partir de excitações virtuais simples do alvo, onde um elétron é retirado de um orbital ocupado, chamado de orbital de buraco, e passa a ocupar um orbital vazio, chamado orbital de partícula. Para cada excitação o estado de spin pode ser singleto ou tripleto. O produto antissimetrizado de um estado excitado por um orbital de espalhamento $|\phi_m\rangle$ gera então uma configuração. Em geral é empregado um outro conjunto de orbitais vazios para representar os orbitais de partícula e de espalhamento, tais como os orbitais virtuais melhorados e os orbitais virtuais modificados. Esses serão apresentados na próxima seção.

Cada configuração, portanto, é definida pelo conjunto orbital de buraco + orbital de partícula + acoplamento singleto ou tripleto + orbital de espalhamento. Foram adotados dois critérios distintos na geração do espaço de configurações.

No primeiro esquema fixamos um conjunto de orbitais de buraco e tomamos como orbitais de partícula e de espalhamento aqueles que possuem energia abaixo de um certo valor de corte ($\varepsilon_{par} < \Delta$ e $\varepsilon_{esp} < \Delta$) onde ε é a energia do orbital em questão (partícula ou espalhamento) e Δ é o valor do corte em energia. Todas as combinações entre os três conjuntos de orbitais são consideradas na geração do espaço de configurações. Esse esquema foi seguido para cálculos envolvendo os isômeros de $C_2H_2Cl_2$.

No segundo esquema foi adotado um critério de corte em energia diretamente sobre as configurações. Foram consideradas apenas as configurações satisfazendo $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, onde ε é a energia do orbital em questão (partícula, buraco ou espalhamento) e Δ é o valor do corte em energia. Esse critério foi adotado nos cálculos dos isômeros de $C_4H_4N_2$ e dos isômeros de C_3H_3NX ($X=NH, O, S$).

No apêndice A encontra-se um estudo comparativo entre os dois esquemas, realizado para a simetria B_2 da pirimidina.

2.3 Orbitais virtuais melhorados (IVOs) e orbitais virtuais modificados (MVOs)

Quando efeitos de polarização são levados em consideração nos cálculos de espalhamento, é necessário o uso de um conjunto de orbitais virtuais para representar os orbitais de partícula e de espalhamento. Poderíamos, a princípio, utilizar os orbitais virtuais (VOs, do inglês *virtual orbitals*) obtidos no cálculo de estrutura eletrônica do alvo. Esses orbitais, no entanto, não fornecem uma boa representação para os estados excitados da molécula. Em geral, é utilizado um outro conjunto de orbitais virtuais, como os orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *improved virtual orbitals*) [55] e os orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *modified virtual orbitals*) [56].

Os IVOs são simplesmente os orbitais obtidos num campo de $N - 1$ elétrons, onde N é o número de elétrons do alvo. Em geral, retira-se um elétron do orbital de mais alta energia, diagonaliza-se o operador de Fock do cátion de carga $+1$, e estabelece-se o acoplamento de spin como sendo tripleto. O conjunto dos orbitais virtuais resultantes constituem os IVOs. O uso desses orbitais é mais adequado para descrever os estados excitados da molécula.

Outra possibilidade consiste no uso dos MVOs. Esses são os orbitais obtidos num campo de $N - n$ elétrons, onde N é o número de elétrons do alvo, e n é

um número par. São retirados elétrons dos $n/2$ orbitais ocupados de mais alta energia, mantendo a simetria espacial e de spin, e diagonaliza-se o operador de Fock do cátion de carga $+n$. O conjunto de orbitais virtuais gerados são chamados de MVOs. Como eles são gerados no campo de um cátion muito positivo, esses orbitais estarão mais localizados na região da molécula do que os VOs, ou mesmo os IVOs. O uso desses orbitais fornece uma boa descrição dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias.

2.4 Pseudopotenciais

Boa parte do custo computacional, tanto nos cálculos de estado ligado quanto nos cálculos de espalhamento, está nas integrais de dois elétrons, que devem ser calculadas para todas as combinações possíveis de funções de base. O número de integrais cresce portanto com a quarta potência do número de funções. Por isso, cálculos que envolvam átomos pesados se tornam muito caros, ou mesmo inviáveis, pois é necessário um conjunto muito grande de funções a fim de representar todos seus elétrons. Certamente, os elétrons de valência devem ser tratados explicitamente, pois são os responsáveis pelas propriedades da molécula, e são relevantes num processo de espalhamento. Os elétrons de caroço, por outro lado, não devem exercer tanta influência, já que permanecem fortemente ligados ao núcleo. Esse fato permite o uso de pseudopotenciais para representar conjuntamente o núcleo e seus elétrons de caroço. Logo, apenas os elétrons de valência serão representados por orbitais moleculares, o que diminui consideravelmente o número de funções de base necessárias. O uso de pseudopotenciais representa um grande ganho computacional para sistemas com núcleos mais pesados, o que permite que esses casos possam ser efetivamente tratados.

São empregados pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS), nos cálculos de estado ligados e de espalhamento. Esses pseudopotenciais foram gerados para quase todos os átomos da tabela periódica, sendo encontrados na referência [57]. Os

pseudopotenciais de BHS assumem a forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (2.77)$$

onde

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Zv}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\rho_i)^{1/2} r] \quad (2.78)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm| \quad (2.79)$$

Os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i definem a forma do pseudopotencial.

Nos cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento, cada termo do potencial nuclear $-Z_C/r$ é substituído pelo pseudopotencial correspondente \hat{V}_{PP} . Todas as integrais envolvendo \hat{V}_{PP} continuam sendo resolvidas analiticamente [58]. A implementação dos pseudopotenciais de BHS no método SMC foi realizada por Bettega *et. al.* [33]. Nessa versão, o método passa a ser denominado método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP). Todos os cálculos efetuados nesse trabalho fizeram uso desse método.

Uma vez estabelecido o uso dos pseudopotenciais de BHS, é necessária a construção de um conjunto de funções de base apropriado para representar os elétrons de valência. A geração dessas funções está descrita na referência [59].

2.5 Born closure

Como apontado anteriormente, na expressão de trabalho 2.55 para a amplitude de espalhamento, a função de onda é expandida numa base de funções L^2 , havendo uma descrição adequada apenas nas proximidades da molécula. A interação de longo alcance entre elétron incidente e alvo, portanto, acaba sendo negligenciada.

A maneira utilizada para contornar esse problema é através do procedimento *Born-closure* [60]. A interação de longo alcance mais importante é devido ao

potencial do dipolo elétrico permanente da molécula. A amplitude de espalhamento para o potencial de um dipolo \vec{D} , dentro da primeira aproximação de Born, é dada por:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}. \quad (2.80)$$

Para ângulo de espalhamento $\theta = 0$, a expressão acima diverge. Nesse caso, tomamos \vec{k}_f ligeiramente diferente de \vec{k}_i , a fim de simular uma excitação rotacional da molécula. Essa amplitude de espalhamento é então expandida em harmônicos esféricos, definindo os coeficientes da expansão f_{lm}^{FBA} . Da mesma forma, a amplitude de espalhamento calculada com o método SMCPP também é expandida em harmônicos esféricos, como na equação 2.68, gerando os coeficientes f_{lm}^{SMCPP} . A nova amplitude de espalhamento considera então os dois cálculos. Para as ondas parciais com pequeno momento angular ($l < l_{SMC}$), o método SMCPP é adequado na descrição do espalhamento. Para ondas parciais maiores ($l > l_{SMC}$), o método SMCPP não é adequado, pois ignora o efeito do dipolo. Nesse caso, usamos as ondas parciais obtidas para o potencial do dipolo. A expressão final para a amplitude de espalhamento passa a ser:

$$f_{i,f}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} [f_{lm}^{SMCPP}(\vec{k}_i, k_f) - f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f)] Y_{lm}(\hat{k}_f). \quad (2.81)$$

O valor l_{SMC} define até que onda parcial é considerada através do método SMCPP. Em geral, esse valor é escolhido de modo que as seções de choque diferenciais obtidas com e sem a correção do dipolo (através das equações 2.81 e 2.55, respectivamente) sejam similares a partir de $\sim 20^\circ$, onde o efeito do dipolo é pequeno.

O efeito de longo alcance do momento dipolar se manifesta em baixos ângulos de espalhamento, onde ocorre um aumento abrupto na seção de choque diferencial, e também para baixas energias de impacto, onde a seção de choque integral sofre um aumento em magnitude. Para uma descrição correta das magnitudes das seções de choque em baixas energias e baixos ângulos, a inclusão do efeito do momento de dipolo é fundamental. Se, no entanto, o interesse principal for a identificação e caracterização de ressonâncias, por exemplo, então esse efeito não precisa ser considerado.

2.6 Ressonâncias

Na colisão de um elétron de baixa energia contra uma molécula, pode ocorrer a formação de uma ressonância [61]. Uma ressonância é um estado metaestável do sistema molécula mais elétron incidente, com energia acima da energia da molécula isolada. Basicamente, o elétron incidente é capturado pela molécula, forma um íon transiente, e em seguida volta ao contínuo.

Uma ressonância é usualmente classificada em: ressonância de forma, ressonância de caroço excitado ou ressonância de Feshbach. Numa ressonância de forma, o elétron incidente é capturado por um orbital vazio, sem que haja uma mudança no estado da molécula. Esse tipo de ressonância pode ser entendido ainda no contexto de espalhamento por um potencial. A figura 2.1 ilustra como se dá o processo ressonante, considerando um alvo que apresente um potencial poço quadrado atrativo. Levando em conta a barreira de momento angular, temos o potencial efetivo que age sobre a partícula incidente. Nesse caso, esse potencial efetivo possui um mínimo na região do alvo, e esse é acessível do contínuo apenas por tunelamento. Quando, numa dada energia, a partícula incidente tunela a barreira do potencial e fica aprisionado temporariamente antes de voltar ao contínuo, há a formação de uma ressonância de forma.

Nos outros tipos de ressonância, a captura do elétron por um orbital vazio é acompanhada por uma excitação da molécula. Caso esse estado excitado, o estado pai, tenha energia abaixo da energia do estado ressonante, temos uma ressonância de caroço excitado. Por outro lado, se o estado ressonante for mais estável que o estado pai, há uma ressonância de Feshbach. Essa classificação é útil quando uma única configuração eletrônica descreve a ressonância. Se, no entanto, for necessário um número maior de configurações, dizemos que a ressonância não é pura, podendo apresentar características de uma ressonância de forma e de uma ressonância de caroço excitado, por exemplo.

Uma estrutura pronunciada na curva de seção de choque integral elástica é uma assinatura da existência de uma ressonância de forma. Uma estrutura dessas está centrada numa dada energia, que corresponde à energia da ressonância, e possui uma certa

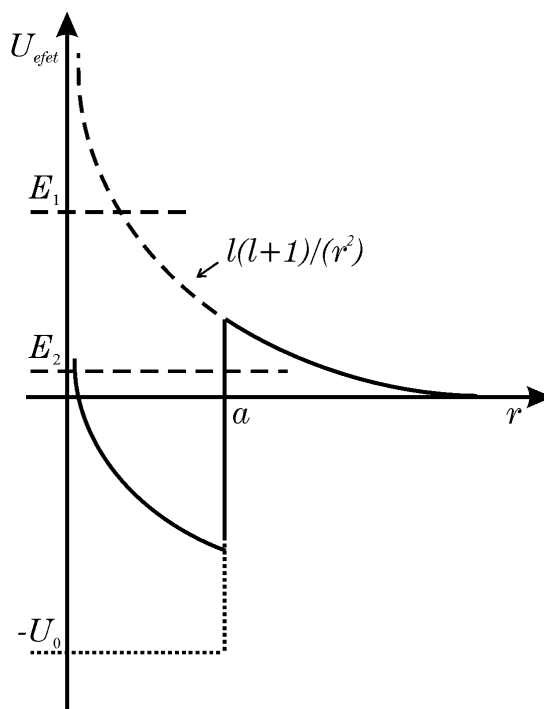


Figura 2.1: Ilustração de uma ressonância de forma

largura, que está relacionada ao tempo de vida da ressonância. Tipicamente, quanto mais baixa em energia ocorrer a ressonância de forma, mais intensa e fina ela se apresentará na seção de choque, e maior será seu tempo de vida. Ressonâncias que ocorram em energias mais altas costumam ser pouco intensas e muito largas, tendo um tempo de vida muito curto.

Um método teórico que trate do problema de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas procura identificar e caracterizar corretamente as ressonâncias existentes. Um dos maiores desafios é oferecer uma descrição balanceada de todas elas. Numa descrição balanceada as posições das ressonâncias se apresentam próximas de seus respectivos valores medidos. Isso significa que a função de onda que representa cada estado eletrônico (molécula neutra e cada uma das ressonâncias) tem basicamente a mesma qualidade. Se, por exemplo, a função de onda que representa uma ressonância é de melhor qualidade que a função de onda que representa uma outra ressonância, então a descrição não está balanceada. Como as posições das ressonâncias são determinadas a partir da

energia do estado fundamental da molécula, é importante que esse seja bem descrito. Esse ponto constitui uma das principais limitações em nossos cálculos de espalhamento [62, 63].

Nosso alvo é descrito a nível Hartree-Fock, e por isso não há correlação entre os elétrons. No cálculo de espalhamento no nível SEP, no entanto, a função de onda de espalhamento está correlacionada em certa medida, já que há configurações geradas a partir de excitações virtuais do alvo. Nesse sentido, os estados ressonantes estão sendo mais bem descritos do que o estado do alvo. Por isso, pode ocorrer que a posição de uma ressonância fique abaixo de seu valor real. Quando isso ocorre, dizemos que há supercorrelação. Eventualmente, uma ressonância que se apresente em energia muito baixa pode ficar supercorrelacionada de tal modo a parecer mais estável que a molécula neutra. Nesse caso não haverá sinal da ressonância na seção de choque, e dizemos que a ressonância virou um estado ligado. Claramente, isso não corresponde à realidade, pois a ressonância é, por definição, um estado metaestável. Isso reflete uma deficiência na descrição da molécula neutra. Numa descrição que introduza certa correlação no alvo, como num cálculo CI (*configuration interaction*), certamente teríamos um tratamento mais balanceado das ressonâncias e da molécula neutra.

Capítulo 3

Isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

3.1 Introdução

Em processos de colisão de elétrons com diferentes isômeros, é bem conhecida a ocorrência do efeito isômero [64, 65, 66, 67], que consiste na diferença nas formas e magnitudes das seções de choque. Esse efeito ocorre especialmente no regime de baixas energias, onde diferenças no arranjo atômico dos isômeros se tornam relevantes no processo de espalhamento. Espalhamento de elétrons por isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, a saber, 1,1-dicloroeteno (1,1-DCE), cis-1,2-dicloroeteno (cis-DCE) e trans-1,2-dicloroeteno (trans-DCE) ainda não havia sido estudado teoricamente e é um caso interessante a se explorar devido à existência do efeito isômero.

Além disso, os isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ apresentam uma dupla ligação carbono-carbono, o que sugere a presença de ressonâncias de forma π^* . Burrow *et al.* [34] mediram a energia de aprisionamento vertical (VAE, do inglês *vertical attachment energy*) de uma série de cloroetilenos, incluindo os três isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Para a captura eletrônica no orbital π^* a VAE medida foi de 0,76 eV para o 1,1-DCE, 1,11 eV para o cis-DCE e 0,80 eV para o trans-DCE. Eles também verificam a ocorrência de captura eletrônica num

orbital σ^* , com VAE medidas em 1,63 eV para o 1,1-DCE, 2,30 eV para o cis-DCE e 2,22 eV para o trans-DCE. De acordo com os autores, para os isômeros cis-DCE e trans-DCE esses são valores superiores para a energia de aprisionamento vertical, devido a largura da ressonância σ^* , e também sua sobreposição com a ressonância π^* .

Uma molécula similar ao 1,1-DCE é o 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, que é diferente apenas no átomo halogênio (fluor no lugar de cloro). Makochekanwa *et al.* [35] apresentaram seções de choque teóricas e experimentais para espalhamento elástico de elétrons por 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$. Eles reportaram uma ressonância de forma em 2,3 eV, associada ao orbital π^* localizado na dupla ligação carbono-carbono.

Nesse capítulo apresentamos seções de choque integrais, de transferência de momento e diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Empregamos o método SMCPP, nas aproximações SE e SEP, para energias de até 40 eV. O procedimento *Born-closure* [60] foi utilizado para levar em conta o efeito de longo alcance do potencial do dipolo. Nosso objetivo é investigar a presença de ressonâncias nas seções de choque integrais e compará-las com os resultados experimentais de Burrow *et al.* e com o trabalho de Makochekanwa *et al.* Cálculos de estrutura eletrônica também foram efetuados para ajudar a caracterizar as ressonâncias. Também investigamos a presença do efeito isômero, comparando as seções de choque dos três isômeros. O trabalho aqui apresentado foi recentemente publicado [68].

3.2 Procedimentos computacionais

Os cálculos foram efetuados na geometria otimizada do estado fundamental. O pacote GAMESS [69] foi utilizado nos cálculos de otimização de geometrias. Usamos um conjunto de base triple-zeta valence (TZV), com 2 funções adicionais tipo d , uma função difusa tipo s e outra difusa tipo p , para os átomos pesados, assim como uma função adicional tipo p e uma função difusa tipo s nos hidrogênios (TZV++(2d,1p)), e

empregamos a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Na figura 3.1, temos as estruturas geométricas dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$, geradas com o programa MacMolPlt [70]. Com essas geometrias otimizadas efetuamos os cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento. A molécula foi descrita na aproximação Hartree-Fock. Pseudopotencias de BHS [57] foram empregados para se representar os núcleos e os elétrons de caroço dos carbonos e cloros, nos cálculos de estado ligado e de espalhamento. O conjunto de funções de base empregado foi $6s5p2d$ para para cada átomo de carbono e cloro, gerados de acordo com a referência [59]. Os expoentes desse conjunto são mostrados na tabela 3.1. Para os átomos de hidrogênio usamos a base $4s/3s$ gerada de acordo com Dunning [71], e aumentada com uma função tipo p com expoente 0,75. A tabela 3.2 mostra os expoentes e coeficientes das gaussianas do hidrogênio.

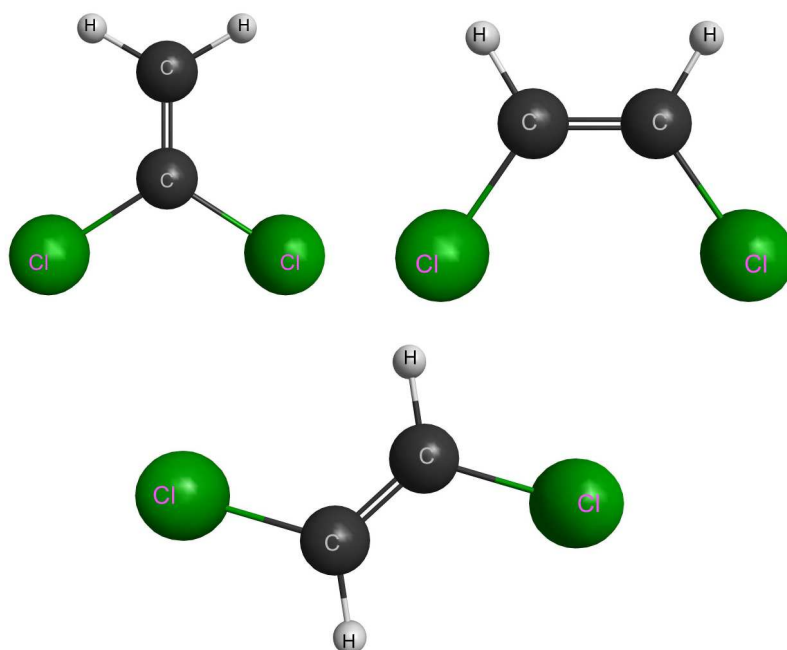


Figura 3.1: Estrutura geométrica dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$. 1,1-DCE acima e à esquerda, cis-DCE acima e à direita, e trans-DCE na parte inferior.

| Tipo | Expoente do carbono | Expoente do cloro |
|----------|---------------------|-------------------|
| <i>s</i> | 12,494080 | 10,490650 |
| <i>s</i> | 2,470291 | 6,836599 |
| <i>s</i> | 0,614027 | 2,420592 |
| <i>s</i> | 0,184029 | 0,513579 |
| <i>s</i> | 0,036799 | 0,188863 |
| <i>s</i> | 0,013682 | 0,062954 |
| <i>p</i> | 5,228869 | 6,037205 |
| <i>p</i> | 1,592058 | 2,012401 |
| <i>p</i> | 0,568612 | 0,686842 |
| <i>p</i> | 0,210326 | 0,218056 |
| <i>p</i> | 0,072250 | 0,071193 |
| <i>d</i> | 0,603592 | 1,611766 |
| <i>d</i> | 0,156753 | 0,328314 |

Tabela 3.1: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de carbono e cloro.

| Tipo | Expoente do hidrogênio | Coefficiente do hidrogênio |
|----------|------------------------|----------------------------|
| <i>s</i> | 13,3615 | 0,130844 |
| <i>s</i> | 2,0133 | 0,921539 |
| <i>s</i> | 0,4538 | 1,000000 |
| <i>s</i> | 0,1233 | 1,000000 |
| <i>p</i> | 0,7500 | 1,000000 |

Tabela 3.2: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos hidrogênio.

Para representar os orbitais de partícula e de espalhamento empregamos orbitais virtuais melhorados (IVOs) [55]. Consideramos excitações virtuais simples de todos os orbitais de valência para IVOs com menos de 1,1 hartree, para o 1,1-DCE e o cis-DCE, e com menos de 1,05 hartree para o trans-DCE. Usamos diferentes valores no corte em energia dos IVOs, pois queremos ter uma descrição balanceada dos efeitos de polarização para os três isômeros. Esse mesmo conjunto de IVOs foi então utilizado para representar os orbitais de espalhamento.

Os cálculos de espalhamento foram realizados separadamente para cada representação irredutível do grupo pontual da molécula. Os isômeros 1,1-DCE e cis-DCE pertencem ao grupo C_{2v} , apresentando as simetrias A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . O isômero trans-DCE pertence ao grupo C_{2h} , apresentando as simetrias A_g , A_u , B_g e B_u . Para cada isômero consideramos excitações singlete para a simetria com a ressonância π^* . Para as outras simetrias excitações singlete e tripleto foram utilizadas. Retendo apenas estados globais dubletos [72], o número total de configurações foi de 18855 para o 1,1-DCE (5778 para a simetria A_1 , 5663 para a B_1 , 2543 para a B_2 e 4871 para a A_2), 18910 para o cis-DCE (5822 para a A_1 , 5823 para a B_1 , 4823 para a B_2 e 2442 para a A_2), e 18967 para o trans-DCE (5936 para a A_g , 4709 para A_u , 2385 para a B_g e 5937 para a B_u).

O momento de dipolo calculado para os isômeros 1,1-DCE e cis-DCE foi de 1,72 D e 2,22 D, respectivamente, em acordo razoável com os valores experimentais 1,34 D e 1,90 D [73]. O trans-DCE não possui momento de dipolo permanente, uma vez que possui um centro de inversão. O efeito de longo alcance do momento de dipolo se torna relevante para baixas energias de impacto e pequenos ângulos de espalhamento. Esse efeito é levado em conta para os isômeros polares através do procedimento *Born-closure* para a amplitude de espalhamento. Para os cálculos na aproximação SE, usamos pequenos valores ($l_{SMC} = 1, 2, 3$) para energias até $\sim 2,5$ eV, valores intermediários ($l_{SMC} = 4, 5, 6$) para energias entre $\sim 2,5$ eV e ~ 15 eV e $l_{SMC} = 10$ para energias acima de ~ 15 eV. Na aproximação SEP, usamos pequenos valores ($l_{SMC} = 1, 2, 3$) para energias até $\sim 2,0$ eV, valores intermediários ($l_{SMC} = 4, 5, 6$) para energias entre $\sim 2,0$ eV e $\sim 7,0$ eV e $l_{SMC} = 10$ para energias superiores à $\sim 7,0$ eV.

3.3 Resultados e discussão

Na figura 3.2 são mostradas as seções de choque integrais calculadas para os três isômeros, nas aproximações SE (de 0,5 à 40 eV) e SEP (de 0,5 à 20 eV), sem o procedimento *Born-closure*. Efeitos de polarização são considerados até 20 eV, pois os resultados obtidos nas aproximações SE e SEP se tornam praticamente equivalentes para energias maiores. Há a presença de estruturas pronunciadas nas seções de choque, em todos os isômeros. Nas curvas de seção de choque calculadas no nível SEP, acima de ~ 7 eV, temos a ocorrência de algumas estruturas. Essas estruturas surgem porque estamos tratando canais que deveriam estar abertos nessa energia como estando fechados.

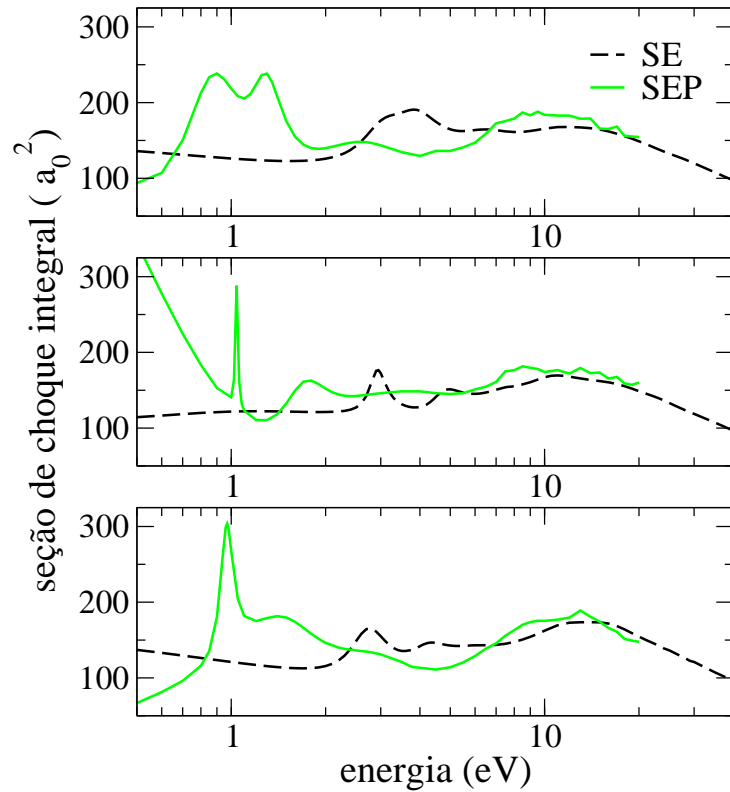


Figura 3.2: Seção de choque integral para os isômeros de $C_2H_2Cl_2$ (1,1-DCE no painel superior, cis-DCE no painel intermediário e trans-DCE no painel inferior), nas aproximações SE e SEP.

Nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5 é mostrado a decomposição por simetrias da seção de choque integral, para os três isômeros. Dessa maneira é possível identificar as simetrias responsáveis por cada estrutura. As tabelas 3.3 e 3.4 indicam as posições em energia da primeira e segunda estrutura de cada isômero, obtidas dentro da aproximação SEP.

Para o isômero 1,1-DCE, na aproximação SE, há duas ressonâncias que se sobrepõem parcialmente, em 3,1 e 4,0 eV, advindas das simetrias B_2 e A_1 . Na aproximação SEP, elas aparecem em 0,88 e 1,3 eV. Como as ressonâncias são mais estreitas dentro da aproximação SEP, elas não se sobrepõem tão fortemente como na aproximação SE. Uma terceira ressonância também está presente na simetria B_1 , localizada em 6,6 eV na aproximação SE e em 2,6 eV na aproximação SEP. O cis-DCE apresenta três ressonâncias na aproximação SE. Elas estão centradas em 2,9, 4,9 e em torno de 8 eV e são oriundas das simetrias A_2 , A_1 e B_1 . Na aproximação SEP, a primeira desce para 1,04 eV, a segunda aparece em 1,7 eV, enquanto a terceira está localizada em 3,6 eV. O trans-DCE também apresenta três ressonâncias na aproximação SE, em 2,8, 4,4 e 6,1 eV, pertencendo às simetrias B_g , B_u e A_g . Elas são deslocadas para 0,97, 1,4 e 2,8 eV quando efeitos de polarização são levados em conta.

Para caracterizar as ressonâncias, foram efetuados cálculos de estrutura eletrônica, na aproximação Hartree-Fock, usando um conjunto mínimo de funções de base. Aqui também, o pacote GAMESS foi utilizado [69]. A figura 3.6 ilustra o último orbital molecular desocupado (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), que é um orbital π^* localizado na dupla ligação carbono-carbono, para os três isômeros. Na figura 3.6 e em todas as figuras seguintes onde temos a ilustração de um orbital, a cor está associada ao sinal da função. Enquanto a cor vermelha, por exemplo, representa as regiões onde a função é positiva, a cor azul representa as regiões onde a função é negativa. O LUMO de cada isômero pertence às seguintes simetrias: B_2 para o 1,1-DCE, A_2 para o cis-DCE e B_g para o trans-DCE. Para cada isômero há uma correspondência entre a simetria do LUMO e a simetria da ressonância de mais baixa energia (em 0,88 eV para o 1,1-DCE, em 1,04 eV para o cis-DCE e em 0,97 eV para o trans-DCE). Portanto podemos associar essas estruturas a ressonâncias de forma π^* .

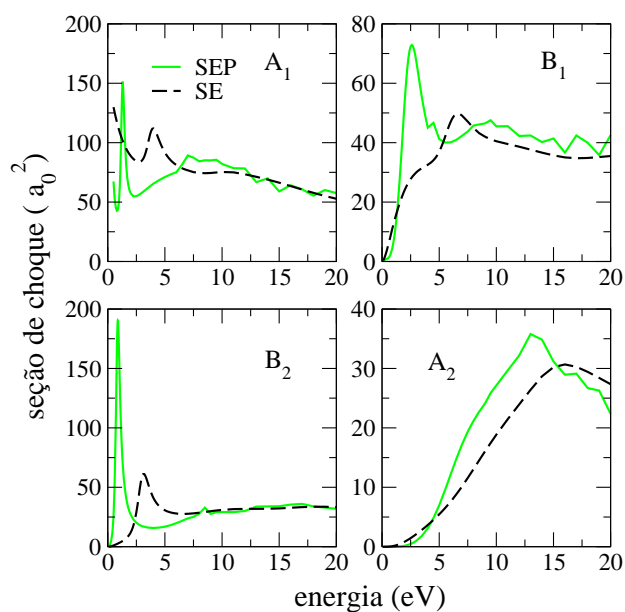


Figura 3.3: Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero 1,1-DCE. Ressonância π^* na simetria B_2 e ressonâncias σ^* nas simetrias A_1 e B_1 .

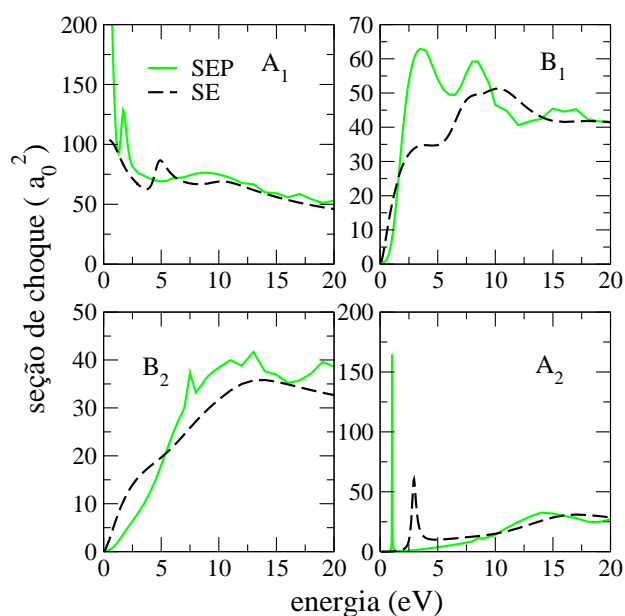


Figura 3.4: Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero cis-DCE. Ressonância π^* na simetria A_2 e ressonâncias σ^* nas simetrias A_1 e B_1 .

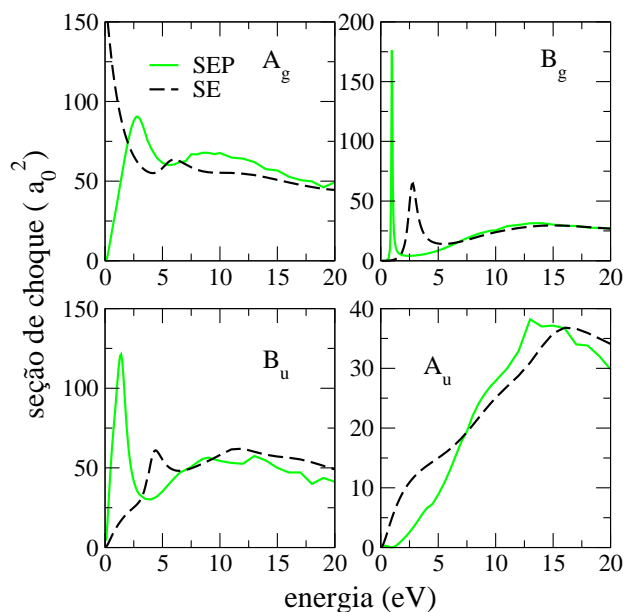


Figura 3.5: Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero trans-DCE. Ressonância π^* na simetria B_g e ressonâncias σ^* nas simetrias B_u e A_g .

Com o intuito de investigar as outras ressonâncias de forma presentes nas seções de choque, também é apresentado na figura 3.7 o LUMO+1 (segundo orbital molecular desocupado) dos isômeros. Ele está localizado ao longo do esqueleto Cl–C–Cl para o 1,1-DCE e ao longo do esqueleto Cl–C=C–Cl para o cis-DCE e o trans-DCE. Esses orbitais tem caráter predominante σ^* e pertencem às seguintes simetrias: A_1 para o 1,1-DCE, A_1 para o cis-DCE e B_u para o trans-DCE. Para cada isômero a simetria do respectivo orbital corresponde à simetria da outra ressonância de baixa energia (em 1,3 eV para o 1,1-DCE, em 1,7 eV para o cis-DCE e em 1,4 eV para o trans-DCE).

Também foi encontrada uma correspondência entre a simetria da terceira ressonância (em 2,6 eV no 1,1-DCE, em 3,6 eV no cis-DCE e em 2,8 eV no trans-DCE) e a simetria do LUMO+2 de cada isômero. Portanto, nossos resultados indicam a existência de duas ressonâncias de forma σ^* , em cada isômero. A primeira delas, mais pronunciada, foi encontrada experimentalmente, enquanto que a segunda, mais larga, não foi detectada.

Cálculos de otimização de geometria seguidos de cálculos de estrutura eletrônica também foram efetuados, a fim de utilizar a lei de escala desenvolvida por

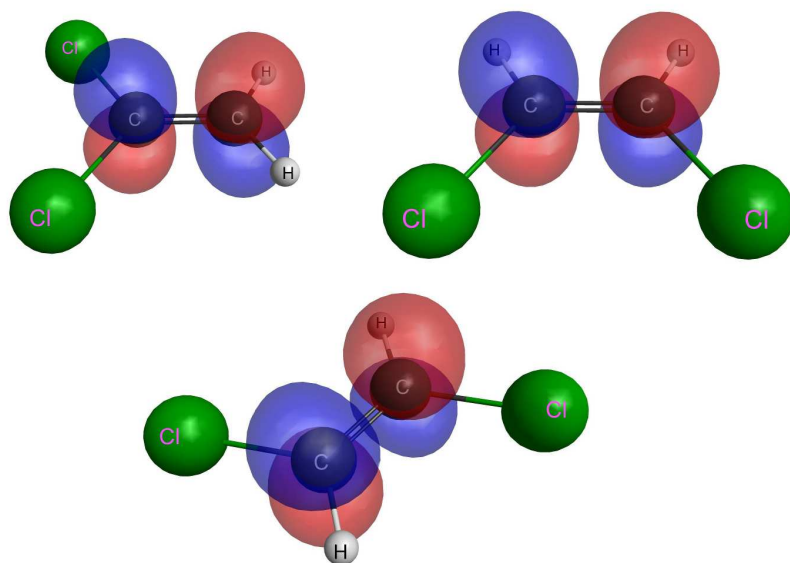


Figura 3.6: Representação do LUMO de cada isômero de $C_2H_2Cl_2$. 1,1-DCE acima e à esquerda, cis-DCE acima e à direita e trans-DCE na parte inferior.

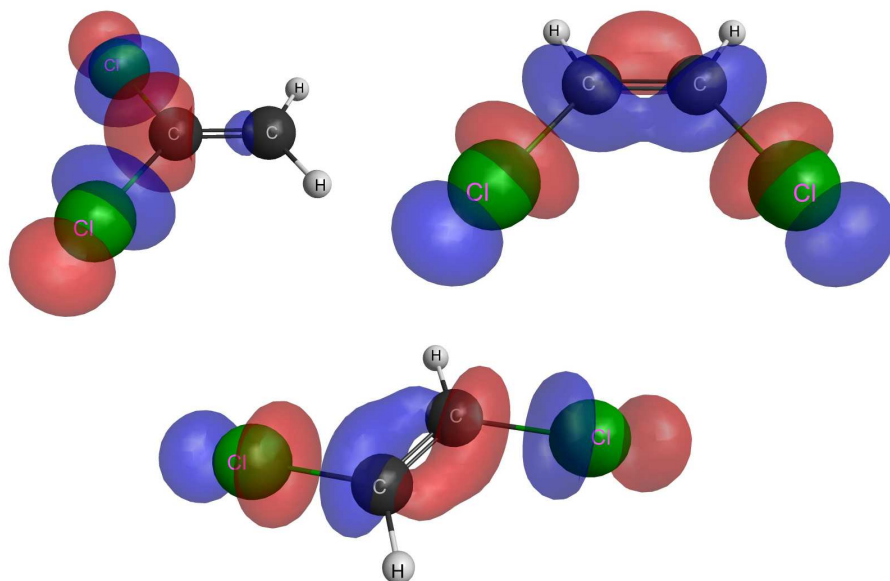


Figura 3.7: Representação do LUMO+1 de cada isômero de $C_2H_2Cl_2$. 1,1-DCE acima e à esquerda, cis-DCE acima e à direita e trans-DCE na parte inferior.

Aflatooni *et al.* [74]. Comparando as energias do LUMO e do LUMO+1 com as energias das ressonâncias π^* e σ^* , respectivamente, para uma série de clorocarbonos, Aflatooni *et al.* determinou uma relação empírica entre essas quantidades. A posição da primeira ressonância é estimada da relação $VAE(\pi^*) = 0,753\epsilon_{LUMO} - 1,968$, enquanto que a posição da segunda ressonância é estimada de acordo com $VAE(\sigma^*) = 0,90\epsilon_{LUMO+1} - 2,55$, onde $\epsilon_{LUMO(+1)}$ é a energia associada ao LUMO(+1).

Há bom acordo entre as posições das ressonâncias determinadas nos cálculos de espalhamento, seus valores esperados utilizando a lei de escala e os resultados experimentais de Burrow *et al.*. As tabelas 3.3 e 3.4 sumarizam esses valores, para as ressonâncias π^* e a ressonância σ^* mais intensa, respectivamente.

A figura 3.8 mostra as seções de choque integrais para os isômeros, nas aproximações SE e SEP, com e sem o procedimento *Born-closure* para os isômeros polares.

| | SMC | VAE_{exp} | $VAE_{lei\ de\ escala}$ |
|-----------|------|-------------|-------------------------|
| 1,1-DCE | 0,88 | 0,76 | 0,94 |
| cis-DCE | 1,04 | 1,11 | 0,98 |
| trans-DCE | 0,97 | 0,80 | 0,87 |

Tabela 3.3: Posições dos picos das ressonâncias π^* (em unidades de eV), obtidas nos cálculos de espalhamento (SMC), determinadas experimentalmente por Burrow *et al.* [34] (VAE_{exp}) e através da lei de escala mencionada no texto [74] ($VAE_{lei\ de\ escala}$).

| | SMC | VAE_{exp} | $VAE_{lei\ de\ escala}$ |
|-----------|-----|-------------|-------------------------|
| 1,1-DCE | 1,3 | 1,63 | 1,61 |
| cis-DCE | 1,7 | 2,30 | 1,95 |
| trans-DCE | 1,4 | 2,22 | 1,78 |

Tabela 3.4: Posições dos picos das ressonâncias σ^* (em unidades de eV), obtidas nos cálculos de espalhamento (SMC), determinadas experimentalmente por Burrow *et al.* [34] (VAE_{exp}) e através da lei de escala mencionada no texto [74] ($VAE_{lei\ de\ escala}$).

Na aproximação SE, quando ignoramos o efeito do momento de dipolo as seções de choque se tornam bastante similares acima de ~ 20 eV, como esperado. Quando o efeito do momento de dipolo é levado em consideração, há um aumento em magnitude nas seções de choque, mais considerável em baixas energias. Em energias maiores, esse efeito não é tão importante, mas ainda existe. Como os isômeros apresentam diferentes valores de momento de dipolo (2,22 D para o cis-DCE, 1,72 D para o 1,1-DCE e nulo para o trans-DCE), o efeito causado na seção de choque será diferente para cada um deles (maior para o cis-DCE, menor para o 1,1-DCE e nenhum efeito para o trans-DCE). Graças ao efeito de longo alcance do momento dipolo ainda é possível distinguir entre as seções de choque dos isômeros para altas energias de impacto.

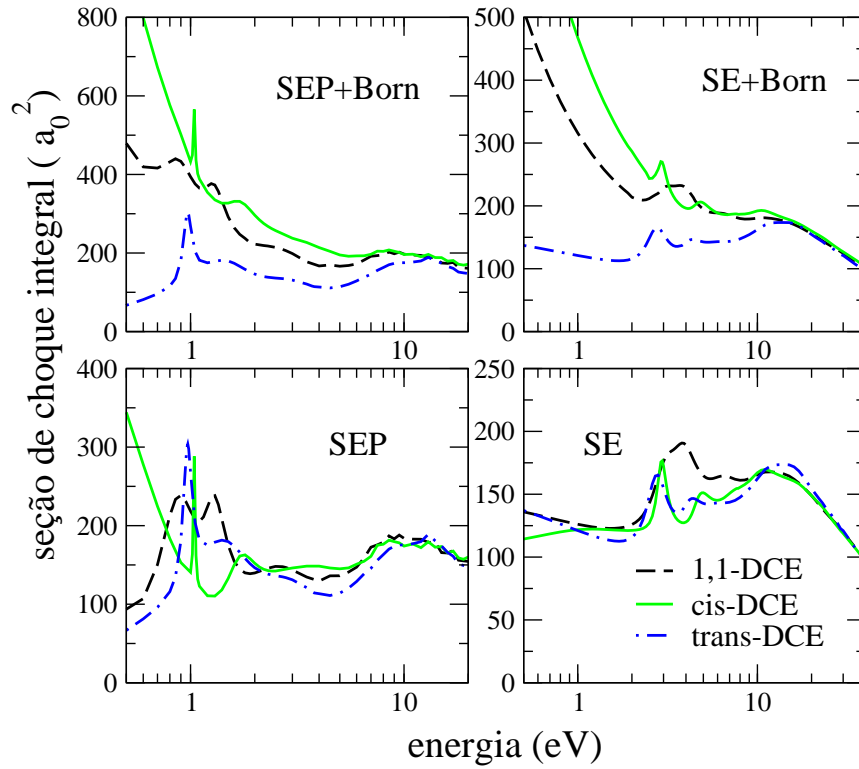


Figura 3.8: Comparação entre as seções de choque dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$, na aproximação SEP, com (superior esquerdo), e sem (inferior esquerdo) a correção do dipolo, e na aproximação SE, com (superior direito), e sem (inferior direito) a correção do dipolo.

Com o intuito de se discutir o efeito isômero a baixas energias de impacto, é necessário comparar as seções de choque obtidas dentro da aproximação SEP. As seções de choque dos isômeros se tornam muito mais distintas em baixas energias, especialmente devido à presença das ressonâncias. Diferenças em suas posições e larguras permitem a identificação de um dos isômeros. Além disso, a inclusão do efeito do dipolo altera a magnitude das seções de choque significativamente. Assim como na aproximação SE, esse efeito é importante para o isômero mais polar (cis-DCE), menos importante para o 1,1-DCE e sem importância para o isômero apolar (trans-DCE). A inclusão desse efeito claramente contribui para o efeito isômero, uma vez que as curvas das seções de choque praticamente não se cruzam mais para energias inferiores à 10 eV, em contraste com os resultados obtidos sem a correção do dipolo. Acima de ~ 7 eV há pseudoressonâncias nas seções de choque obtidas na aproximação SEP, que surgem porque estamos tratando canais que na realidade estão abertos nessa energia como estando fechados.

A figura 3.9 mostra as seções de choque de transferência de momento para os três isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, obtidas nas aproximações SE e SEP, sem a correção do dipolo. A inclusão desse efeito não altera significativamente as seções de choque de transferência de momento. O mesmo comportamento apresentado nas seções de choque integrais também é observado. Em altas energias há uma grande semelhança entre as curvas e em baixas energias elas diferem em forma e magnitude, caracterizando o efeito isômero.

Ainda comparamos as seções de choque integrais calculadas para o 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ [35] e o 1,1-DCE (nosso cálculo). Os dois cálculos foram efetuados com o mesmo método (SMCPP), e dentro das mesmas aproximações (SE e SEP). A figura 3.10 mostra as seções de choque integrais dessas duas moléculas. Há características em comum em ambas as seções de choque, assim como importantes diferenças. A magnitude da seção de choque do 1,1-DCE é maior que a do 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, devido ao maior tamanho do cloro, quando comparado ao flúor. A posição da ressonância π^* do 1,1-DCE está em 0,88 eV, enquanto a essa estrutura surge em 2,3 eV no 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$. Além disso, as estruturas das simetrias B_1 e A_1 aparecem em diferente ordem em cada molécula. Para o 1,1-DCE a

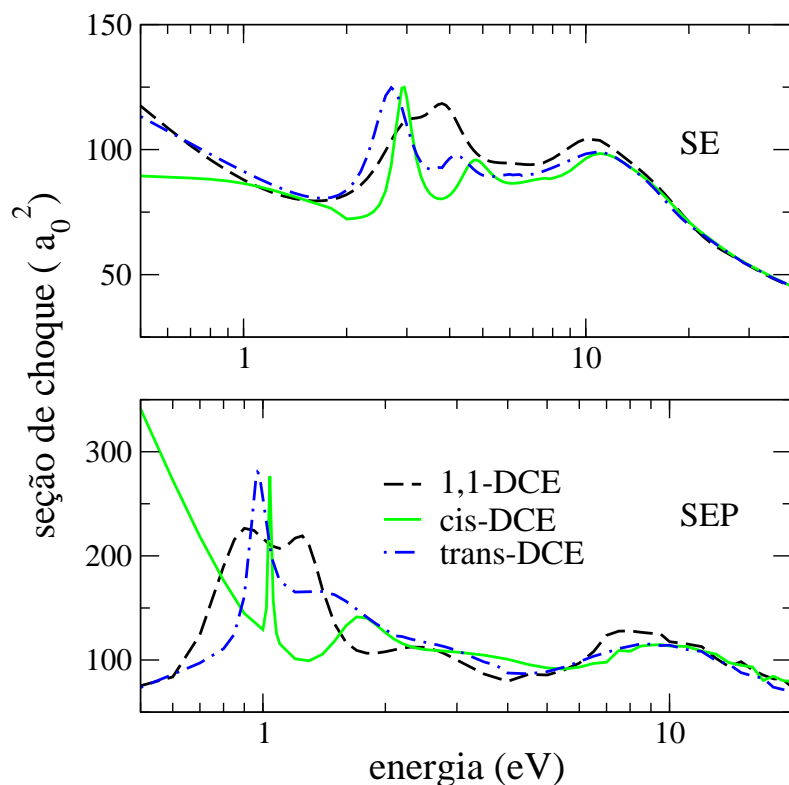


Figura 3.9: Comparação entre as seções de choque de transferência de momento dos isômeros de $C_2H_2Cl_2$, nas aproximações SE (painel superior) e SEP (painel inferior).

ressonância da simetrias A_1 está localizada em 1,3 eV e a ressonância da simetria B_1 está localizada em torno de 2,5 eV. O 1,1- $C_2H_2F_2$ apresenta a ressonância B_1 em torno de 6,5 eV e uma larga ressonância A_1 em 16 eV. Essa inversão é uma consequência direta das simetrias dos LUMO+1 e LUMO+2 de cada isômero. Os LUMO+1 e LUMO+2 do 1,1-DCE pertencem às simetrias A_1 e B_1 , enquanto que o LUMO+1 e o LUMO+2 do 1,1- $C_2H_2F_2$ pertencem às simetrias B_1 e A_1 . De maneira geral, as ressonâncias do composto com cloro surgem em mais baixa energia que as da molécula com flúor. Isso se dá porque a eletroafinidade do cloro é maior que a do flúor, facilitando assim a formação de ressonâncias.

Na figura 3.11 temos as seções de choque diferenciais (DCSs, do inglês *differential cross sections*) para os isômeros de $C_2H_2Cl_2$, para 3, 5, 7, 10, 15 e 20 eV (calculadas na aproximação SEP) e para 30 e 40 eV (calculadas na aproximação SE).

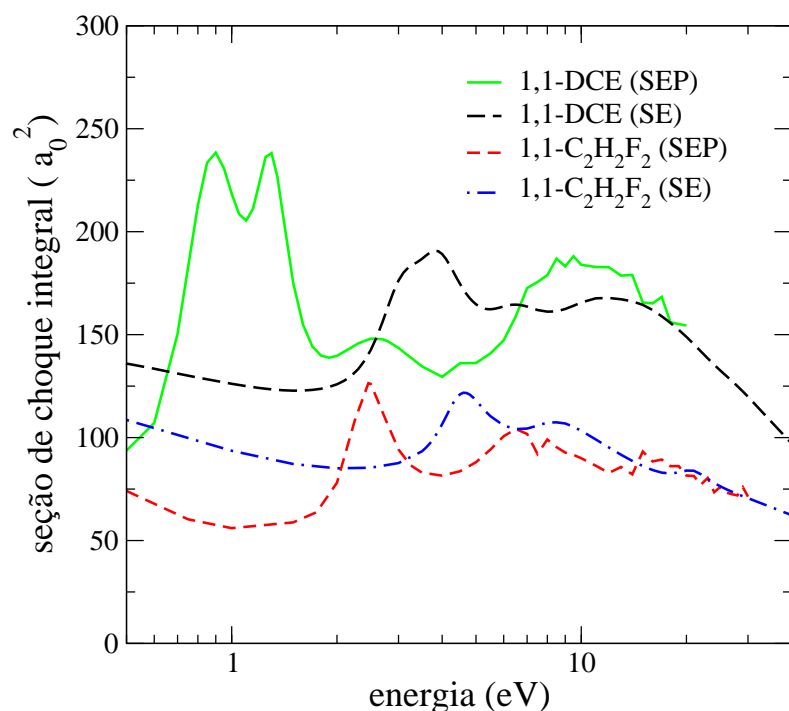


Figura 3.10: Seção de choque integral para o 1,1-DCE e o 1,1-C₂H₂F₂ (da referência [35]), nas aproximações SE e SEP.

As seções de choque dos isômeros polares já possuem a correção Born para o momento de dipolo. Em baixas energias é possível distinguir as DCSs dos isômeros, porque nesse regime de energias, o elétron incidente tem tempo o suficiente para perceber as diferenças no arranjo atômico dos isômeros. Quando a energia de impacto aumenta, as DCSs dos isômeros se tornam mais semelhantes, tornando-se muito parecidas em 30 eV. As DCSs do 1,1-DCE e do cis-DCE aumentam fortemente em baixos ângulos de espalhamento, devido aos seus momentos de dipolo. Esse aumento é maior para o cis-DCE, por ser o isômero mais polar. O trans-DCE não apresenta esse comportamento, já que é uma molécula apolar. O efeito isômero também é verificado nas DCSs, em especial para baixas energias de impacto (devido às diferenças nas estruturas dos isômeros) e pequenos ângulos de espalhamento (devido às diferenças no momento de dipolo de cada isômero).

A seção de choque da onda-s e sua respectiva autofase são mostradas na figura 3.12 para o isômero trans-DCE. A autofase muda de sinal na região do mínimo

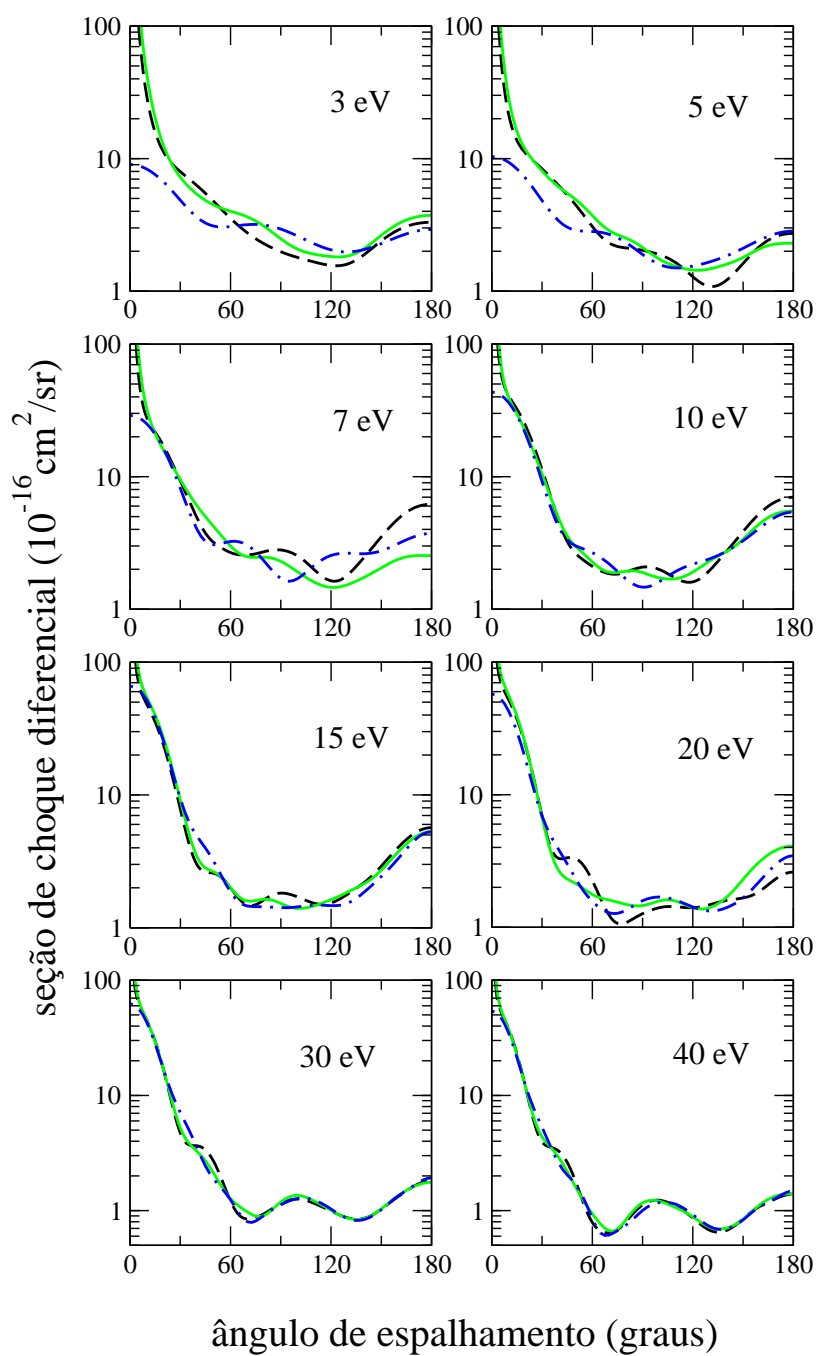


Figura 3.11: Seções de choque diferenciais para os isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ na aproximação SEP, exceto em 30 e 40 eV, onde é usada a aproximação SE. Linha tracejada (preta) para o 1,1-DCE, linha cheia (verde) para o cis-DCE e linha pontilhada-tracejada (azul) para o trans-DCE. Todas as seções de choque apresentam a correção do *Born-closure*.

da seção de choque, caracterizando o mínimo de Ramsauer-Townsend (RT). Esse mínimo está localizado em 0,1 eV para esse isômero. A seguir é feita uma discussão sobre a natureza desse fenômeno.

De maneira geral, a seção de choque pode ser decomposta em ondas parciais [50]:

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k), \quad (3.1)$$

onde k é o módulo do vetor de onda do elétron incidente e $\delta_l(k)$ é a auto-fase correspondente à onda parcial l . Para energias próximas de zero, apenas a onda-s ($l = 0$) contribui de maneira significativa para a seção de choque. Nesse caso:

$$\sigma_0(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k). \quad (3.2)$$

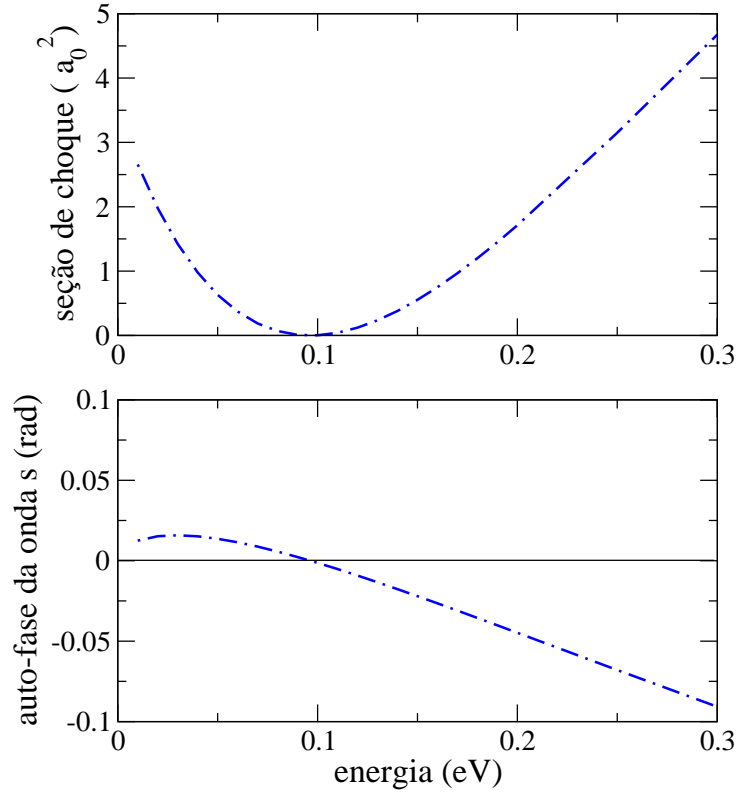


Figura 3.12: Seção de choque da onda-s e correspondente autofase para o trans-DCE, apresentando um mínimo de Ramsauer-Townsend.

Quando o potencial efetivo ao qual o elétron incidente está submetido é atrativo, a autofase é positiva, $\delta_0(k) > 0$. Se esse potencial efetivo for repulsivo, então $\delta_0(k) < 0$. Se numa dada energia, o potencial passar de repulsivo à atrativo, então $V = 0$, e consequentemente $\delta_0(k) = 0$. Nessa situação, o elétron incidente não é espalhado e a seção de choque se anula. Esse fenômeno caracteriza o mínimo de Ramsauer-Townsend.

3.4 Conclusões

Apresentamos seções de choque integrais, de transferência de momento e diferenciais, de espalhamento elástico de elétrons pelos três isômeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Verificamos a presença de ressonâncias de forma π^* , localizadas em 0,88 eV no 1,1-DCE, em 1,04 eV no cis-DCE e em 0,80 eV no trans-DCE, em bom acordo com os valores experimentais. Cada isômero ainda apresentou duas ressonâncias de forma σ^* . A primeira, mais baixa em energia, se apresenta relativamente intensa na seção de choque, enquanto que a segunda, em maior energia, é mais fraca. A primeira delas corresponde àquela observada experimentalmente. As posições determinadas em nossos cálculos para essa ressonância ficam dentro do limite imposto experimentalmente. Cálculos de estrutura eletrônica identificam os orbitais responsáveis pela captura do elétron incidente. Em cada isômero, o orbital responsável pela ressonância π^* se localiza na dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, enquanto que o orbital associado à primeira ressonância σ^* se estende de um átomo de cloro até o outro. O efeito isômero foi verificado através da análise das seções de choque, em especial no regime de baixas energias. As diferenças nas formas das seções de choque ocorre devido às diferenças nas características das ressonâncias, enquanto que as diferenças em suas magnitudes surgem devido aos diferentes valores dos momento de dipolo. Também foi encontrado um mínimo de Ramsauer-Townsend no trans-DCE, ao redor de 0,1 eV.

Capítulo 4

Isômeros de $C_4H_4N_2$

4.1 Introdução

Elétrons de baixa energia, gerados a partir de radiação ionizante, são bastante eficazes em quebrar ligações dentro do DNA [1]. Esse processo se inicia com a formação de uma ressonância. Para uma melhor compreensão de como se dá a dissociação é fundamental conhecer as seções de choque, em especial as energias das ressonâncias e em que região da molécula elas se localizam.

A molécula de pirimidina, por exemplo, constitui um exemplo interessante, uma vez que forma algumas das bases nitrogenadas do material genético. Citosina, timina e uracila são derivados da pirimidina a partir de substituições em seu anel aromático. A pirimidina tem a pirazina e a piridazina como seus isômeros. As três moléculas são compostos orgânicos aromáticos, heterocíclicos, com fórmula molecular $C_4H_4N_2$, diferindo entre si na posição relativa entre os dois nitrogênios. A figura 4.1 ilustra a estrutura geométrica dessas moléculas, geradas com o programa MacMolPlt [70].

Nenner e Schulz [36] mediram as ressonâncias de uma série de compostos aromáticos nitrogenados, incluindo pirazina, pirimidina e piridazina. Eles identificaram

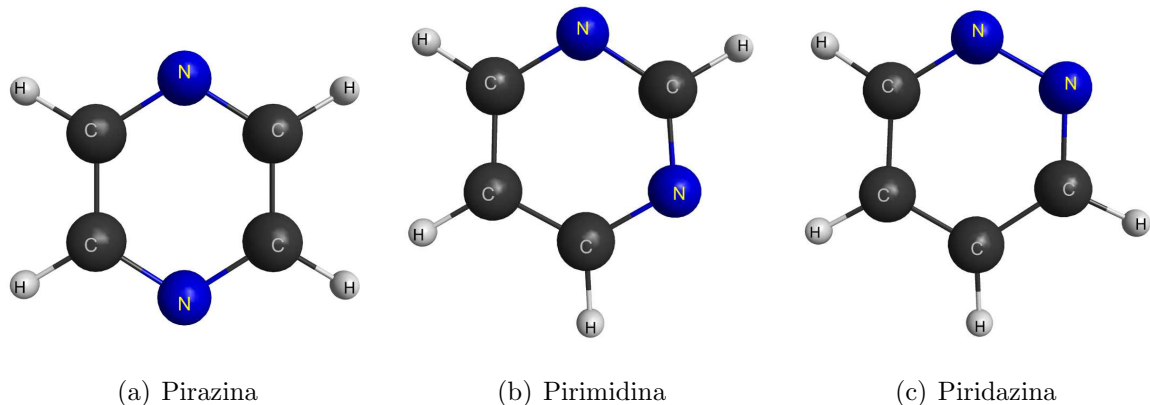


Figura 4.1: Estrutura geométrica dos isômeros $C_4H_4N_2$.

três ressonâncias de forma π^* presentes nesses sistemas. Winstead e McKoy apresentaram seções de choque de espalhamento elástico de elétrons pela pirazina, calculadas com o método SMC [39]. Mašín e Gorfinkiel [40] também apresentaram seções de choque para a pirazina, calculadas com o método da matriz R, identificando as ressonâncias de forma e uma série de ressonâncias de carço excitado. Modelli *et. al.* [37] fornecem medidas das posições das ressonâncias da pirimidina e de seus haloderivados. Palihawadana *et. al.* [38] apresentam seções de choque diferenciais experimentais e calculadas dentro dos métodos SMC e um modelo de átomos independentes. Eles apresentam ainda a seção de choque integral calculadas com o método SMC, para cada simetria da pirimidina, identificando as três ressonâncias π^* . No entanto, as duas primeiras ressonâncias se apresentam em ordem trocada, em desacordo com os resultados experimentais de Nenner e Schulz e de Modelli *et. al.* Essa questão não é discutida pelos autores.

Nesse capítulo apresentamos seções de choque integrais, de espalhamento elástico de elétrons por pirazina, pirimidina e piridazina. As seções de choque foram calculadas com o método SMCPP, nas aproximações SE e SEP, para energias do elétron incidente de até 40 eV. O objetivo principal é identificar e caracterizar as ressonâncias, comparando com os resultados experimentais e teóricos. O efeito do momento de dipolo permanente é ignorado, já que esse não altera as posições das ressonâncias.

4.2 Procedimentos computacionais

Inicialmente, a geometria das moléculas foi otimizada dentro da aproximação MP2, com uso do programa GAMESS [69], com a base TZV++(2*d*,1*p*). Em seguida, a descrição eletrônica das moléculas foi realizada dentro da aproximação Hartree-Fock, com um conjunto de funções de base 5*s*4*p*2*d* para os elétrons de valência dos átomos pesados. As bases foram geradas de acordo com as mesmas referências apresentadas no capítulo anterior, [59, 71]. A tabela 4.1 mostra os expoentes usados para cada função nos átomos de carbono e nitrogênio. Os expoentes e coeficientes das funções dos hidrogênios são os mesmos que os apresentados na tabela 3.2. Para representar os núcleos e os elétrons de caroço empregamos pseudopotenciais de BHS [57].

Para os cálculos de espalhamento dentro da aproximação SEP, os orbi-

| Tipo | Expoente de cada função | |
|----------|-------------------------|------------|
| | Carbono | Nitrogênio |
| <i>s</i> | 12,496280 | 17,567340 |
| <i>s</i> | 2,470286 | 3,423615 |
| <i>s</i> | 0,614028 | 0,884301 |
| <i>s</i> | 1,184028 | 0,259045 |
| <i>s</i> | 0,039982 | 0,055708 |
| <i>p</i> | 4,911060 | 7,050692 |
| <i>p</i> | 1,339766 | 1,910543 |
| <i>p</i> | 0,405869 | 0,579261 |
| <i>p</i> | 0,117446 | 0,165395 |
| <i>d</i> | 0,603592 | 0,403039 |
| <i>d</i> | 0,156753 | 0,091192 |

Tabela 4.1: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio dos isômeros C₄H₄N₂.

tais de partícula e espalhamento foram representados por MVOs [56], gerados a partir da diagonalização do operador de Fock de um cátion de carga +6. A fim de se obter uma boa descrição de todas as ressonâncias, foi realizado um estudo sistemático envolvendo vários esquemas para a construção do espaço de configurações, o qual está exposto no apêndice A. Foram consideradas as configurações que satisfaçam o critério $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, onde ε corresponde à energia do orbital (partícula, buraco ou espalhamento), e Δ é o valor do corte em energia que vai determinar o número de configurações.

Em cálculos no nível SEP o procedimento padrão é considerar apenas excitações singleto para as simetrias que possuam ressonância π^* . Desse modo, procura-se evitar que as ressonâncias fiquem supercorrelacionadas. Para as demais simetrias são consideradas excitações singleto e tripleto, pois nessas os efeitos de longo alcance de polarização são mais presentes e o número de configurações deve ser mais expressivo. No caso da ressonância π^* mais alta da pirazina, no entanto, Winstead e McKoy [39] mostraram que a inclusão de excitações tripleto é fundamental para a descrição correta dessa ressonância, devido à presença de estados excitados tripleto da molécula neutra próximos em energia dessa ressonância. Por isso, essa ressonância não é uma ressonância de forma pura, apresentando características de uma ressonância de caroço excitado. Pirimidina e piridazina certamente apresentam esse comportamento para a ressonância mais alta.

Os cálculos de espalhamento foram realizados separadamente para cada representação irredutível do grupo pontual da molécula. A pirazina pertence ao grupo D_{2h} , apresentando as simetrias A_g , A_u , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} . A pirimidina e a piridazina pertencem ao grupo C_{2v} , apresentando as simetrias A_1 , A_2 , B_1 e B_2 .

No caso da pirazina cada ressonância está numa simetria diferente. Isso permite que cada uma delas seja descrita separadamente. Nos cálculos no nível SEP, escolhemos $\Delta = -1,45$ hartree para todas as simetrias. Consideramos apenas excitações singleto para as simetrias B_{1u} e A_u , as quais possuem as duas ressonâncias mais baixas, e excitações singleto e tripleto para as demais ressonâncias, inclusive a outra simetria ressonante, B_{3g} . O número total de configurações foi de 6467, sendo 934 da simetria A_g , 464 da A_u , 890 da B_{1g} , 917 da B_{2g} , 922 da B_{3g} , 484 da B_{1u} , 953 da B_{2u} e 903 da B_{3u} .

Na pirimidina e piridazina, entretanto, a situação é mais complicada. Em ordem crescente de energia, as três ressonâncias pertencem às simetrias A_2 , B_2 e B_2 na pirimidina, e A_2 , B_2 e A_2 na piridazina. Nesses sistemas, duas das ressonâncias π^* se apresentam na mesma simetria, sendo que a primeira delas surge abaixo de 1 eV e a outra entre 4 e 5 eV. Além disso, a mais alta delas possui as mesmas características da terceira ressonância da pirazina, de modo que as excitações tripleto são cruciais para uma descrição correta. Porém, ao considerar esse tipo de excitação, pode ocorrer que a outra ressonância da simetria fique supercorrelacionada. Há o risco de que ela se apresente muito abaixo do valor experimental, ou inclusive que não apareça na seção de choque.

Uma possibilidade para tratar essas duas ressonâncias simultaneamente é incluir de fato as excitações tripleto, mas usar um número não muito grande de configurações. Essa abordagem foi realizada para a simetria B_2 da pirimidina, e as duas ressonâncias ficaram relativamente bem descritas. Foi tomado $\Delta = -1,21$ hartree para todas as simetrias, considerando excitações singleto para a simetria A_2 , a qual possui a segunda ressonância, e excitações singleto e tripleto para as demais simetrias. Obtivemos 11553 configurações no total, sendo 3355 da simetria A_1 , 3291 da simetria B_1 , 3269 da simetria B_2 e 1638 da simetria A_2 .

Para a simetria A_2 da piridazina essa tática não dá conta de descrever as duas ressonâncias ao mesmo tempo. A ressonância mais baixa se mostrou muito sensível ao aumento do número de configurações, tornando-se logo um estado ligado, enquanto a mais alta ficou muito distante do valor experimental. Além disso, o tratamento da polarização para as outras simetrias fica pobre com um número tão baixo de configurações. Por esses motivos, optamos por apresentar os resultados da simetria A_2 obtidos em dois níveis de cálculo. No primeiro tomamos $\Delta = -1,70$ hartree e consideramos apenas excitações singleto, gerando assim 442 configurações. No segundo cálculo tomamos $\Delta = -1,21$ hartree e consideramos excitações singleto e tripleto, dando 3190 configurações. Para as demais simetrias também tomamos $\Delta = -1,21$ hartree, considerando excitações singleto e tripleto para as simetrias A_1 e B_1 e apenas singleto para a simetria B_2 . Obtivemos 3289 configurações na simetria A_1 , 3287 na simetria B_1 e 1636 na simetria B_2 .

4.3 Resultados e discussão

Na figura 4.2 temos a seção de choque integral de cada simetria da pirazina, nas aproximações SE e SEP. São mostrados ainda os resultados de Winstead e McKoy [39], obtidos na aproximação SE. Identificamos a presença de três ressonâncias de forma π^* , nas simetrias B_{1u} , A_u e B_{3g} . Na aproximação SE elas estão centradas em 1,87, 2,65 e 8,8 eV, em acordo com os valores de 1,8, 2,7 e 8,6 eV de Winstead e McKoy. Com a inclusão dos efeitos de polarização, elas surgem em 0,06, 1,44 e 4,9 eV, respectivamente. A tabela 4.2 compara esses valores com outros resultados, experimentais e teóricos. Em geral, há bom acordo com esses trabalhos, apesar da segunda e terceira ressonâncias estarem um pouco acima dos valores experimentais, em cerca de 0,6 e 0,8 eV, respectivamente.

A seção de choque integral de cada simetria da pirimidina é mostrada na figura 4.3, calculada nas aproximações SE e SEP. Há a presença de três ressonâncias de forma π^* , sendo que a mais baixa delas advém da simetria A_2 e as outras duas da simetria B_2 . Na aproximação SE, elas se localizam em 2,1, 2,6 e 8,7 eV. Com a inclusão de efeitos de polarização elas descem em energia, e ficam centradas em 0,23, 0,68 e 4,65 eV. Na tabela 4.3 é apresentada a comparação entre esses valores e outros resultados existentes. Há excelente acordo com as medidas experimentais de Nenner e Schulz e de Modelli *et. al.*. A terceira ressonância, em particular, fica apenas 0,4 eV acima do valor medido.

| | π_1^* | π_2^* | π_3^* |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Nossos resultados | 0,06 | 1,44 | 4,89 |
| Nenner e Shulz [36] | 0,065 | 0,87 | 4,10 |
| Winstead e McKoy [39] | 0,15 | 1,3 | 4,4 |
| Maśín e Gorfinkiel [40] | 0,32 | 1,13 | 4,58 |

Tabela 4.2: Posições dos picos das três ressonâncias π^* da pirazina (em unidades de eV), obtidas em nossos cálculos de espalhamento, comparadas às posições experimentais da referência [36], e às posições teóricas das referências [39] e [40].

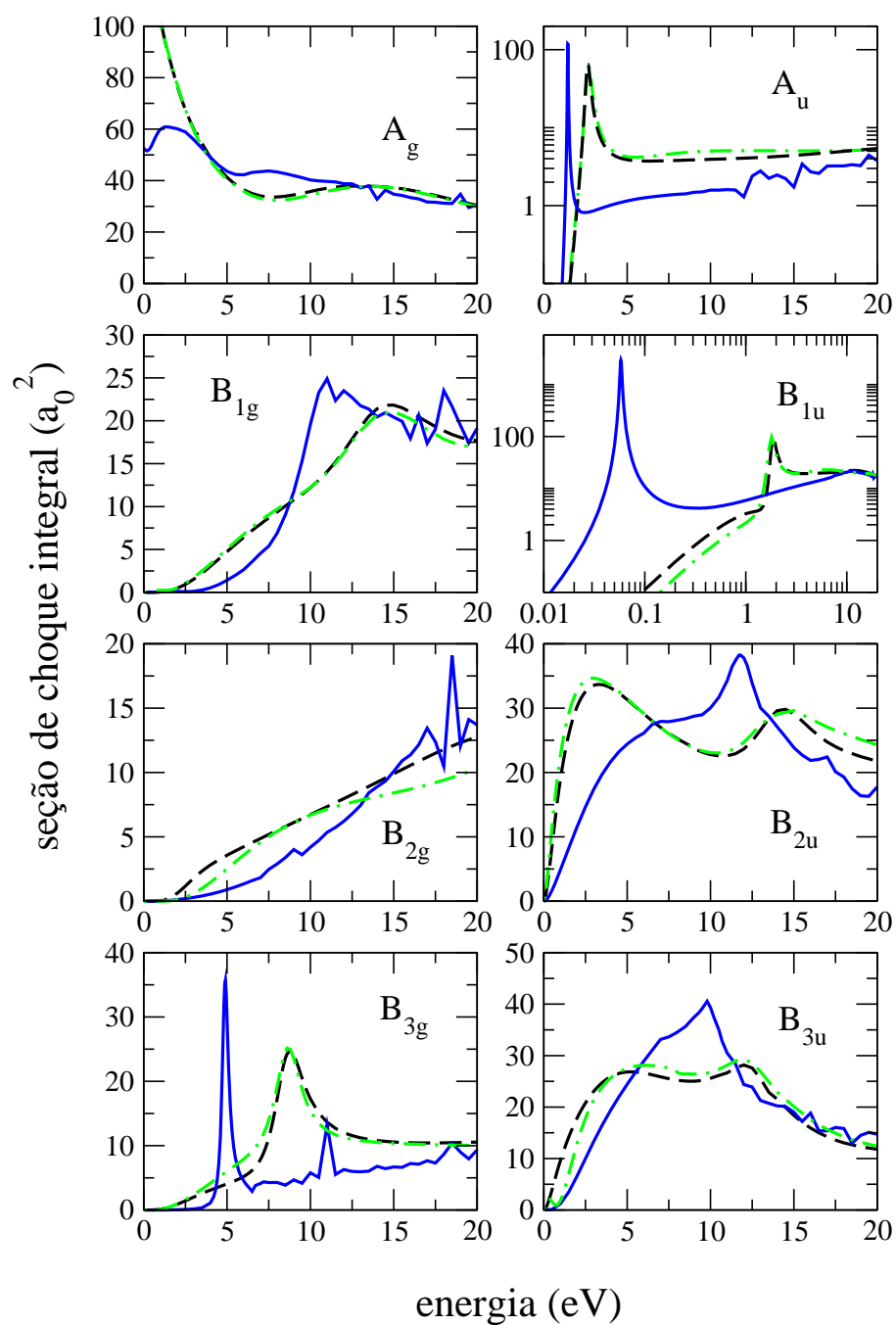


Figura 4.2: Decomposição por simetrias da seção de choque integral da pirazina, nas aproximações SE (linha tracejada, preta) e SEP (linha cheia, azul), e ainda os resultados na aproximação SE da ref. [39] (linha ponto-traço, verde). Ressonâncias π^* nas simetrias B_{1u} , A_u e B_{3g} .

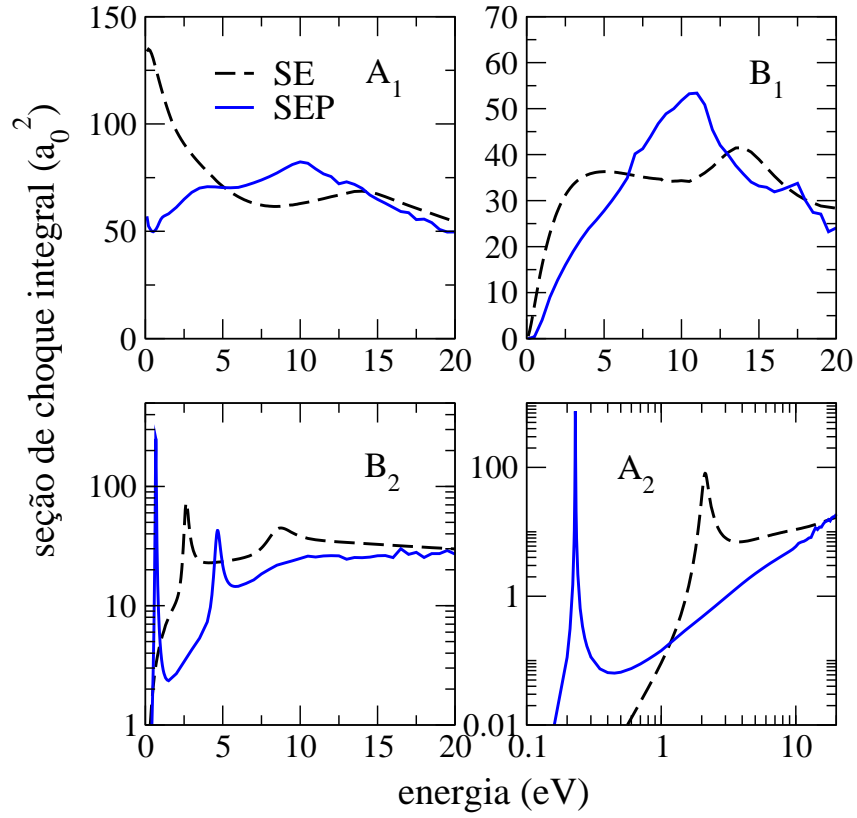


Figura 4.3: Decomposição por simetrias da seção de choque integral da pirimidina, nas aproximações SE e SEP. Ressonâncias π^* nas simetrias B_2 e A_2 .

| | π_1^* | π_2^* | π_3^* |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Nossos resultados | 0,23 | 0,68 | 4,65 |
| Nenner e Shulz [36] | 0,250 | 0,77 | 4,24 |
| Modelli <i>et. al.</i> [37] | 0,39 | 0,82 | 4,26 |
| Palihawadana <i>et. al.</i> [38] | 0,63 | 0,38 | 4,6 |

Tabela 4.3: Posições dos picos das três ressonâncias π^* da pirimidina (em unidades de eV), obtidas em nossos cálculos de espalhamento, comparadas às posições experimentais das referências [36] e [37] e às posições teóricas da referência [38].

No caso da pirimidina, a primeira ressonância não está em tão baixa energia, como ocorre na pirazina. Isso permite a utilização de um maior número de configurações, sem correr o risco de que ela vire um estado ligado. Desse modo, a segunda e a terceira ressonância também são bem descritas, ficando próximas dos valores experimentais. Como apontado por Winstead e McKoy [39], a inclusão de excitações tripleto é crucial para descrever corretamente a ressonância mais alta da pirazina. Os seus isômeros, pirimidina e piridazina, também apresentam essa mesma necessidade. Um cálculo que tome o mesmo valor de corte em energia, de $\Delta = -1,21$ hartree, mas considere apenas excitações singleto possui 1670 configurações. Nesse caso a ressonância mais alta fica centrada em torno de 5,7 eV, bem acima do resultado apresentado na figura 4.3 de 4,65 eV e do valor medido de cerca de 4,25 eV. O esquema adotado na construção do espaço de configurações também se mostrou relevante para a descrição simultânea das ressonâncias. O uso desse esquema faz com que a distância em energia entre as duas ressonâncias da simetria B_2 fique em aproximadamente 4,0 eV, valor razoavelmente próximo da distância experimental de cerca de 3,45 eV. Com o tratamento usual para gerar o espaço de configurações essa distância é de cerca de 4,3 eV.

Nosso valor para a terceira ressonância também está em acordo com o valor reportado por Palihawadana *et. al.*, de 4,6 eV. No entanto, as duas primeiras ressonâncias reportadas por eles se apresentam em ordem trocada. Eles identificam a primeira ressonância (em 0,38 eV) como sendo da simetria B_2 e a segunda (em 0,63 eV) como sendo da simetria A_2 . Esses resultados estão em desacordo qualitativo com nossos resultados e com os resultados experimentais, que apontam a primeira ressonância como sendo da simetria A_2 e a segunda pertencendo a simetria B_2 . Os autores não discutem esse ponto.

Na figura 4.4 temos a seção de choque de cada simetria da piridazina, obtidas nas aproximações SE e SEP. Para simetria A_2 são apresentados os resultados obtidos com dois tratamentos diferentes, como discutido anteriormente. A curva SEP-S representa o esquema em que foram consideradas apenas excitações singleto, e a curva SEP-S/T re-

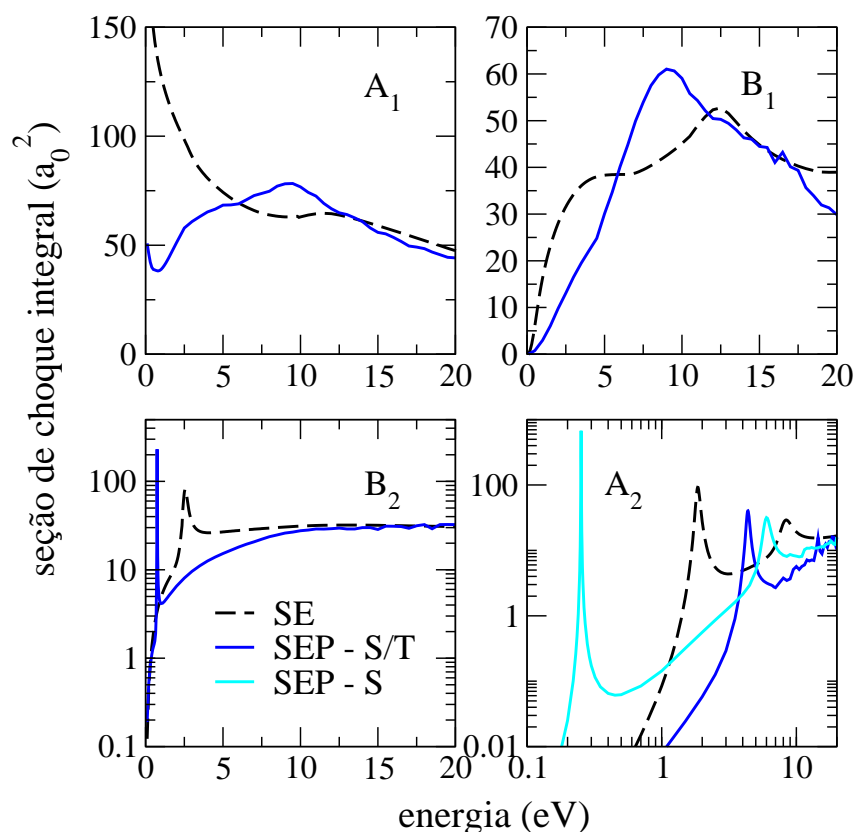


Figura 4.4: Decomposição por simetrias da seção de choque integral da piridazina, nas aproximações SE e SEP. Ressonâncias π^* nas simetrias B_2 e A_2 .

apresenta o cálculo com a inclusão de excitações tripleto. As três ressonâncias de forma π^* se destacam, uma na simetria B_2 e duas na simetria A_2 . Dentro da aproximação SE, elas se localizam em 1,85, 2,55 e 8,4 eV. No cálculo SEP-S/T, a segunda ressonância surge em 0,74 eV, a terceira em 4,37 eV, enquanto que a primeira fica supercorrelacionada e não aparece na seção de choque. No cálculo SEP-S, a primeira ressonância surge em 0,25 eV. Nenner e Schulz mediram as ressonâncias da piridazina em 0,317, 0,73 e 4,05 eV. Há bom acordo entre os resultados apresentados e os experimentais.

Assim como para seus dois isômeros, a inclusão de excitações tripleto é importante para a descrição da ressonância mais alta da piridazina. Ao considerar apenas excitações singleto, e mantendo o mesmo valor do corte em energia, de $\Delta = -1,21$ hartree, teremos 1620 configurações. Nesse cálculo a terceira ressonância para em torno

de 5,3 eV, bem acima do resultado obtido com a inclusão de excitações tripleto, de 4,37 eV e do valor medido de 4,05 eV.

A tática usada para a simetria B_2 da pirimidina não funciona bem para a simetria A_2 da piridazina. Como a ideia é descrever simultaneamente as duas ressonâncias da simetria, tivemos de nos restringir a poucas configurações, para que a ressonância mais baixa não desapareça da seção de choque. Nesse cálculo foi tomado $\Delta = -1,93$ hartree e consideramos excitações singleto e tripleto, gerando apenas 389 configurações. Nesse caso, a primeira ressonância para em 0,24 eV, mas a ressonância mais alta fica em torno de 5,85 eV, cerca de 1,8 eV acima do valor medido. Um cálculo para a simetria B_2 , envolvendo o mesmo critério de corte, mas apenas com excitações singleto, deixa a ressonância dessa simetria cerca de 0,7 eV acima do valor medido. O uso de um número muito pequeno de configurações não é capaz de tratar adequadamente os efeitos de polarização que são importantes para a segunda e terceira ressonâncias. Com um número mais expressivo de configurações essas ressonâncias ficam melhor localizadas, embora a primeira ressonância não apareça na seção de choque.

Como discutido no caso da pirimidina, o esquema adotado para construir o espaço de configurações é um fator importante para obter uma descrição equilibrada das ressonâncias de um sistema. Nesse sentido, é possível que um novo esquema seja mais eficaz que o aqui apresentado. Isso possibilitaria uma descrição ainda melhor das ressonâncias da pirimidina, por exemplo. No caso da piridazina, a situação parece mais crítica. É provável que para obter as posições das três ressonâncias, obtidas num mesmo nível de aproximação, próximas de seus valores reais, seja necessário melhorar a descrição do alvo.

Cálculos de estrutura eletrônica para cada molécula, a nível Hartree-Fock e com um conjunto pequeno de funções de base oferecem uma boa representação dos orbitais ressonantes. A figura 4.5 ilustra os três primeiros orbitais vazios da pirazina, pirimidina e piridazina, responsáveis pela captura eletrônica e consequente formação das ressonâncias π^* . A fim de caracterizar a natureza dessas ressonâncias, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para o ânion (molécula com um elétron em excesso).

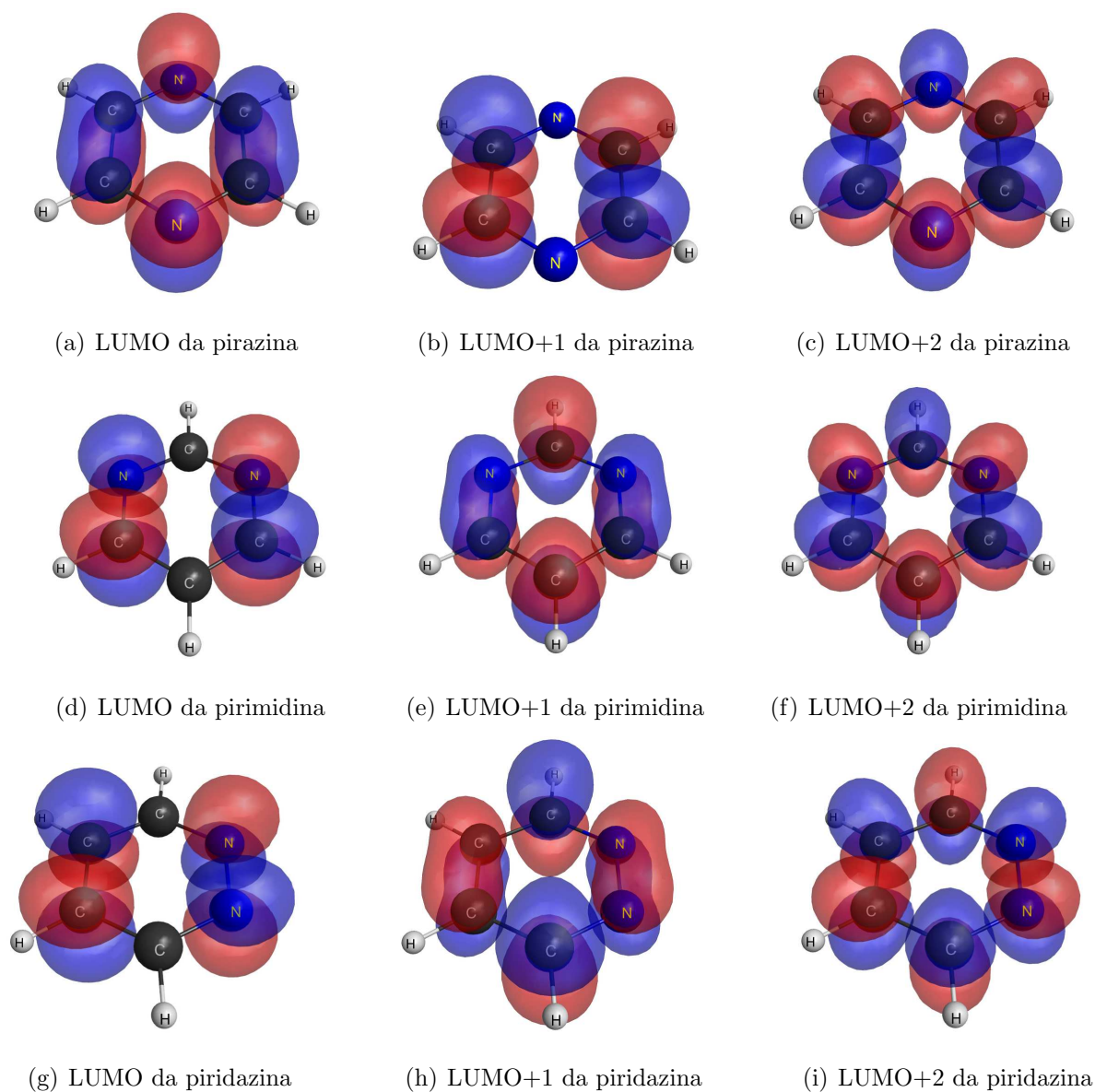


Figura 4.5: Orbitais π^* responsáveis pelas ressonâncias dos isômeros $C_4H_4N_2$.

Esse cálculo não é capaz de descrever o processo de espalhamento, pois não considera as condições de contorno do problema. Mas podemos ter informações a respeito dos estados ressonantes com um cálculo desse tipo, uma vez que as ressonâncias são estados quase-ligados e a função de onda deve se concentrar na região do ânion. Cada estado eletrônico irá corresponder a um estado ressonante do ânion. O estado eletrônico fundamental representaria a primeira ressonância, o primeiro estado excitado seria a segunda ressonância, e assim por diante.

A análise que foi realizada é a mesma que foi feita por Winstead e McKoy [39]. Eles efetuaram cálculos de estrutura eletrônica para o ânion de pirazina, identificando as configurações importantes de cada estado eletrônico. Cálculos para a molécula neutra revelaram ainda a presença de estados excitados tripleto de baixa energia. Desse modo, eles puderam caracterizar a natureza de cada ressonância presente nessa molécula.

Foi realizado um cálculo a nível full CI (*full configuration interaction*), em que 15 elétrons foram distribuídos em 13 orbitais ativos. Desses, 7 são os últimos orbitais de valência obtidos no cálculo Hartree-Fock para a molécula neutra, e os 6 restantes são os MVOs gerados a partir do cátion de carga +6 correspondente. Foram utilizados MVOs, porque queremos uma representação compacta dos três orbitais ressonantes. Os cálculos foram efetuados para pirazina, pirimidina e piridazina. Os resultados obtidos foram similares para todos. Toda a análise que segue é geral, e se aplica aos três isômeros.

Os dois primeiros estados do ânion são dominados por uma única configuração cada. Essa configuração é formada pela função de onda da molécula em seu estado fundamental mais um elétron num orbital ressonante. A ocupação do LUMO pelo elétron incidente dá origem à primeira ressonância. Se a captura for realizada pelo LUMO+1, teremos a segunda ressonância. Portanto, as duas ressonâncias de mais baixa energia desses sistemas podem ser caracterizadas como ressonâncias de forma puras. A figura 4.6(a) ilustra a configuração dominante em uma ressonância de forma.

Já o segundo estado excitado do ânion, que corresponde à terceira ressonância π^* , possui mais de uma configuração eletrônica que contribui de maneira significativa. A configuração dominante corresponde ao produto do LUMO+2 pela função de onda Hartree-Fock da molécula neutra. As outras configurações com peso considerável são formadas pelo produto de uma excitação simples da função de onda Hartree-Fock por um outro orbital virtual. Um cálculo de estrutura eletrônica para a molécula neutra revela que seus primeiros estados excitados possuem estado de spin tripleto e se situam em energia pouco abaixo da terceira ressonância. Logo, o estado eletrônico da terceira ressonância, apesar de ainda ser dominada por uma configuração de ressonância de forma, possui também características de uma ressonância de caroço excitado. A figura 4.6(b)

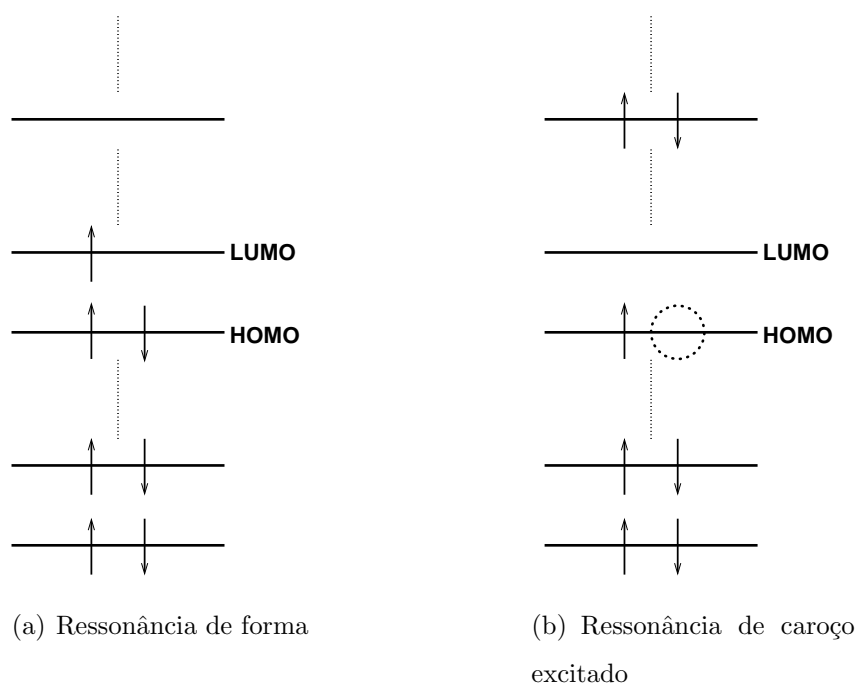


Figura 4.6: Representação dos tipos de ressonância.

ilustra os tipos de configurações importantes numa ressonância de carço excitado. A proximidade em energia entre os estados excitados da molécula e o estado ressonante do ânion gera um forte acoplamento entre eles. Isso significa que um estado com essa energia será na verdade uma mistura entre essas duas configurações. Por isso, na descrição dessa ressonância, é fundamental que se considere a presença dos estados excitados de baixa energia. Isso é feito através da inclusão de configurações construídas a partir de excitações virtuais tripleto do alvo. A omissão desse tipo de configuração deixa a ressonância muito acima de seu valor medido.

Como a ressonância mais alta é em partes ressonância de forma e em partes ressonância de carço excitado, ela pode decair de diferentes maneiras. Considerando que não ocorra dissociação, o elétron será ejetado, deixando a molécula em seu estado fundamental ou em um dos estados excitados pai que geraram a ressonância de carço excitado. Esse estado excitado, por sua vez, pode ser dissociativo, havendo então quebra da molécula. Esse pode ser um mecanismo importante na quebra de ligações por colisão de elétrons de baixa energia.

Em baixas energias, como discutido, os isômeros de $C_4H_4N_2$ apresentam suas ressonâncias características. Como cada molécula possui suas ressonâncias em diferentes posições e com diferentes larguras, a seção de choque integral será bem distinta para cada sistema. Temos assim a ocorrência do efeito isômero.

Para energias maiores a comparação entre as seções de choque pode ser realizada dentro da aproximação SE, já que efeitos de polarização não são importantes nesse caso. Na figura 4.7 temos a seção de choque integral de cada isômero. Acima de ~ 5 eV, a seção de choque da pirazina e da pirimidina são bem semelhantes, em forma e magnitude. A curva de seção de choque da piridazina também se assemelha em forma, mas se apresenta um pouco acima das curvas correspondentes de seus isômeros. Acima de ~ 25 eV, as três curvas passam a convergir.

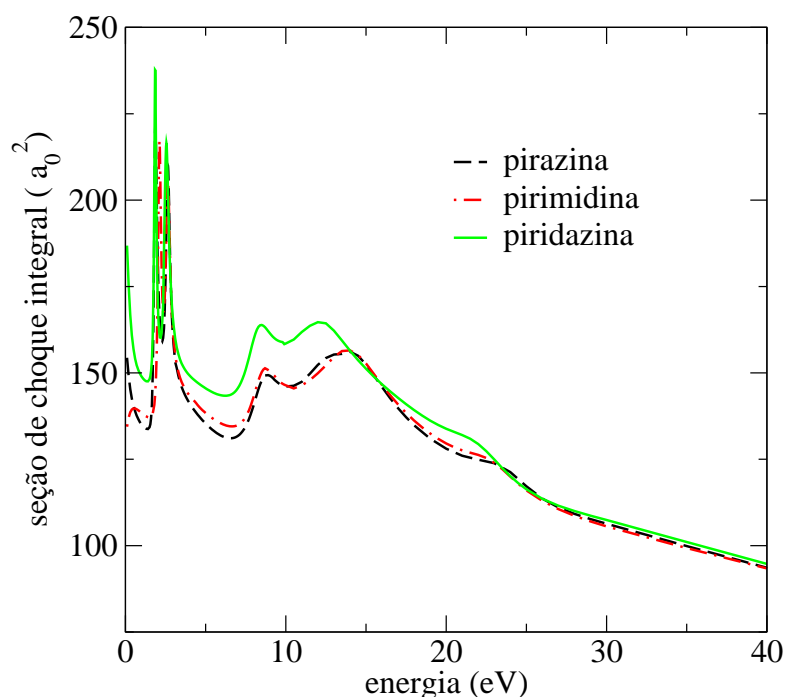


Figura 4.7: Seção de choque integral dos isômeros de $C_4H_4N_2$, na aproximação SE. Linha tracejada (preta) para a pirazina, linha pontilhada-tracejada (vermelha) para a pirimidina e linha cheia (verde) para a piridazina.

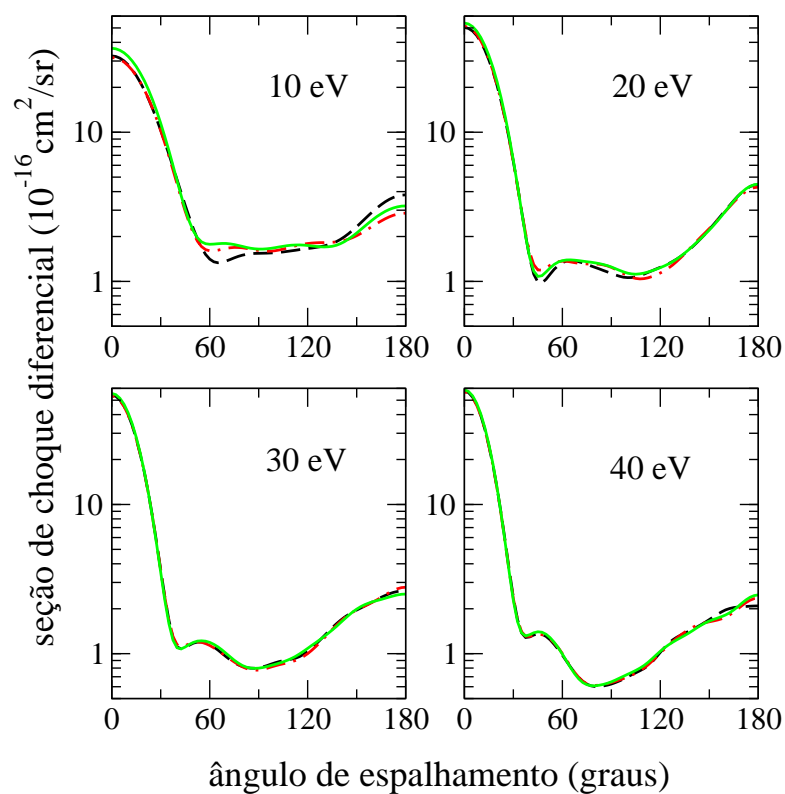


Figura 4.8: Seções de choque diferenciais dos isômeros de $C_4H_4N_2$, calculadas na aproximação SE. Linha tracejada (preta) para a pirazina, linha pontilhada-tracejada (vermelha) para a pirimidina e linha cheia (verde) para a piridazina.

A figura 4.8 ilustra a seção de choque diferencial de cada isômero. Em 10 eV, as três curvas já são bem semelhantes, apresentando poucas diferenças entre si. Para energias maiores, as curvas de seção de choque praticamente coincidem.

4.4 Conclusões

Apresentamos seções de choque integrais de espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas pirazina, pirimidina e piridazina. Identificamos três ressonâncias

de forma π^* em cada molécula. Em geral, as posições das ressonâncias estão próximas de seus valores determinados experimentalmente. O acordo é particularmente bom para a pirimidina, onde a maior diferença foi na ressonância mais alta, de apenas 0,4 eV. O esquema adotado na construção do espaço de configurações foi fundamental para obter uma descrição balanceada das três ressonâncias. Na piridazina, um tratamento simultâneo das três ressonâncias não se mostrou tão eficaz, e o resultado apresentado para a ressonância mais baixa foi calculado separadamente. As duas ressonâncias mais altas foram obtidas no mesmo nível de cálculo, e ambas concordam bem com os respectivos valores experimentais. Cálculos de estrutura eletrônica foram efetuados para ajudar a esclarecer a natureza das ressonâncias. As duas ressonâncias de mais baixa energia foram caracterizadas como ressonâncias de forma puras. A ressonância mais alta, por outro lado, possui características de ressonância de forma e também de uma ressonância de caroço excitado. Isso se dá devido a presença de estados excitados tripleto de baixa energia da molécula neutra, com energia pouco abaixo da energia da ressonância. Esse fato justifica a importância das excitações tripleto na descrição da ressonância mais alta. Esse comportamento foi verificado nos três isômeros. Em baixas energias, há a ocorrência do efeito isômero, em especial devido à presença das ressonâncias. Para energias maiores, por outro lado, as curvas de seção de choque integral e diferencial passam a coincidir.

Capítulo 5

Isômeros de C_3H_3NX ($X = NH, O, S$)

5.1 Introdução

As moléculas de furano, pirrol e tiofeno são compostos orgânicos, heterocíclicos, aromáticos, com fórmula molecular C_4H_4X , onde X é o heteroátomo, sendo $X=NH$ no pirrol, $X=O$ no furano e $X=S$ no tiofeno. Cada uma dessas moléculas será identificada como molécula pai. Para cada molécula pai, a substituição de um grupo $C-H$ do anel por um átomo de nitrogênio gera duas moléculas derivadas, dependendo da posição do anel onde é realizada a substituição. A substituição na posição adjacente ao heteroátomo dá origem ao pirazol, isoxazol e isotiazol, e a substituição na posição oposta ao heteroátomo dá origem ao imidazol, oxazol e tiazol. Essas moléculas derivadas apresentam fórmula molecular C_3H_3NX , onde $X = NH, O, S$. A estrutura geométrica de cada um desses compostos é mostrada na figura 5.1. As figuras foram geradas com o programa MacMolPlt [70].

Existem alguns trabalhos teóricos e experimentais sobre colisão elástica de elétrons por esses sistemas. Modelli e Burrow [44] mediram o espectro de transmissão de elétrons para pirrol, furano, tiofeno e seus aza-derivados, determinando assim a energia

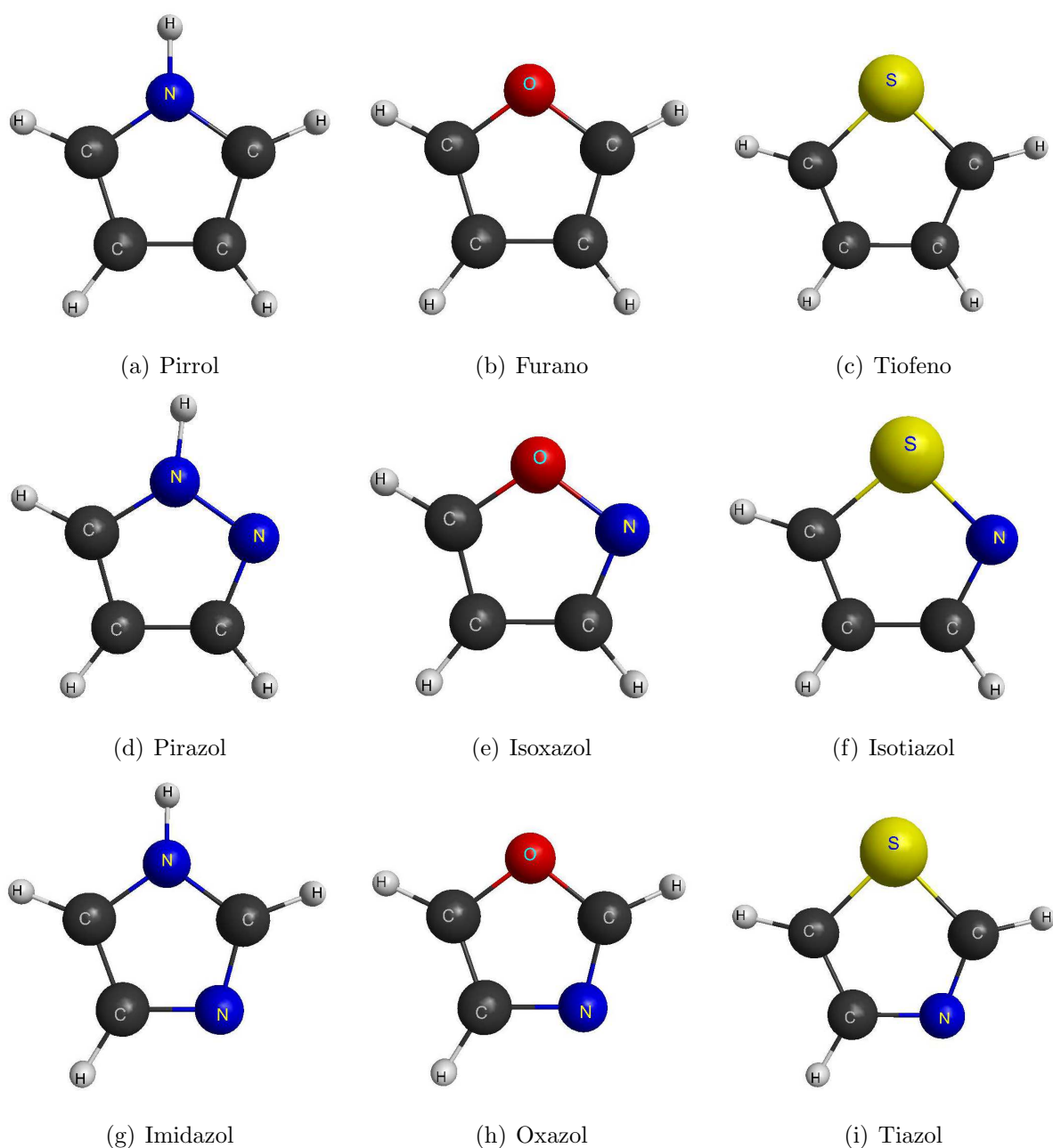


Figura 5.1: Estrutura geométrica do pirrol, furano, tiofeno e seus aza-derivados.

de aprisionamento vertical (VAE) de cada sistema. Eles identificaram a presença de duas ressonâncias π^* em cada molécula, e uma ressonância σ_{SC}^* no isotiazol e tiazol, essa ocorrendo entre suas duas ressonâncias π^* . Eles ainda inferiram a presença de uma ressonância σ_{NH}^* de baixa energia no pirrol e seus aza-derivados, além de mais uma ressonância σ_{anel}^*

de mais alta energia, presente nos nove compostos. Essas ressonâncias, no entanto, não foram detectadas. Um trabalho teórico [42] e um trabalho conjunto teórico-experimental [43] também identificam as duas ressonâncias π^* do furano. Oliveira *et. al.* [41] apresentam seções de choque calculadas para colisão elástica de elétrons pela molécula de pirrol. Eles identificaram as duas ressonâncias π^* , uma ressonância σ_{NH}^* em baixa energia, e mais uma ressonância σ_{anel}^* em mais alta energia. Não foi encontrado na literatura nenhum outro trabalho teórico ou experimental sobre espalhamento elástico de elétrons pelos aza-derivados de furano, pirrol e tiofeno.

Nesse capítulo apresentamos seções de choque integrais de espalhamento elástico de elétrons pelos compostos C_3H_3NX ($X = NH, O, S$). As seções de choque são calculadas através do método SMCPP, nas aproximações SE e SEP, para energias do elétron incidente de até 25 eV. As ressonâncias presentes em cada sistema são então identificadas e discutidas. Nossos resultados são comparados com os valores experimentais de Modelli e Burrow. O procedimento *Born-closure* não é realizado, pois esse não altera o principal ponto discutido, que são as posições das ressonâncias.

5.2 Procedimentos computacionais

As geometrias das moléculas foram otimizadas com uso do pacote GAMESS [69], dentro da aproximação MP2 e com uso da base TZV++(2*d*,1*p*). O estado fundamental de cada molécula foi descrito dentro da aproximação Hartree-Fock, onde as funções de base utilizadas foram geradas de acordo com as mesmas referências apresentadas no capítulo 3, [59, 71]. Empregamos a base 5*s*5*p*2*d* para os elétrons de valência de cada átomo pesado (carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre). Os expoentes de cada função são mostrados na tabela 5.1. Os expoentes e coeficientes das funções do hidrogênio são os mesmos apresentados na tabela 3.2. Empregamos pseudopotencias de BHS [57] para representar os núcleos e os elétrons de caroço dos átomos pesados, nos cálculos de

| Tipo | Expoente de cada função | | | |
|----------|-------------------------|------------|-----------|----------|
| | Carbono | Nitrogênio | Oxigênio | Enxofre |
| <i>s</i> | 12,496280 | 17,567340 | 16,058780 | 7,649093 |
| <i>s</i> | 2,470286 | 3,423615 | 5,920242 | 1,743283 |
| <i>s</i> | 0,614028 | 0,884301 | 1,034907 | 0,789128 |
| <i>s</i> | 1,184028 | 0,259045 | 0,316843 | 0,302805 |
| <i>s</i> | 0,039982 | 0,055708 | 0,065203 | 0,063479 |
| <i>p</i> | 5,228869 | 7,050692 | 10,141200 | 7,203417 |
| <i>p</i> | 1,592058 | 1,910543 | 2,783023 | 3,134723 |
| <i>p</i> | 0,568612 | 0,579261 | 0,841010 | 0,529380 |
| <i>p</i> | 0,210326 | 0,165395 | 0,232940 | 0,154155 |
| <i>p</i> | 0,072250 | 0,037192 | 0,052211 | 0,035523 |
| <i>d</i> | 0,603592 | 0,403039 | 0,756793 | 1,163168 |
| <i>d</i> | 0,156753 | 0,091192 | 0,180759 | 0,240526 |

Tabela 5.1: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre.

estado ligado e de espalhamento.

Os cálculos de espalhamento foram realizados separadamente para cada representação irredutível do grupo pontual da molécula. Cada uma das moléculas pertence ao grupo C_s , apresentando as simetrias A' e A'' .

Para os cálculos de espalhamento no nível SEP, empregamos MVOs [56] (gerados a partir da remoção de 6 elétrons) para representar os orbitais de partícula e de espalhamento. Empregamos o critério $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, para gerar o espaço de configurações, onde ε é a energia do orbital (partícula, buraco ou espalhamento), e Δ é o valor do corte em energia. Para a simetria A'' de cada molécula, tomamos $\Delta = -1,275$ hartree e consideramos apenas as excitações singleto. Para a simetria A' , por outro lado, o ideal é que se use o maior número de configurações possível, já que os efeitos de longo alcance de polarização dominam sobre os efeitos de curto alcance de correlação, havendo

um risco menor de supercorrelação. Estabelecemos então um valor distinto de Δ para cada molécula, a fim de se obter um número mais expressivo de configurações para essa simetria. Obtivemos afinal 12 812 configurações para o imidazol (sendo 8982 da simetria A' e 3830 da A''), 11 970 para o pirazol (8982 da A' e 2988 da A''), 12 048 para o oxazol (8983 da A' e 3066 da A''), 11 932 para o isoxazol (8983 da A' e 2950 da A''), 11 712 para o tiazol (8983 da A' e 2730 da A'') e 11 799 para o isotiazol (8983 da A' e 2817 da A'').

5.3 Resultados e discussão

Na figura 5.2 temos as seções de choque integrais, calculadas na aproximação SE, para os isômeros de C_3H_3NX , onde $X = NH, O$ e S . Acima de 25 eV, as seções de choque de cada par de isômeros se assemelham, como esperado, e não são apresentadas. Em energias mais baixas, no entanto, cada molécula apresenta uma série de estruturas pronunciadas. Diferenças nas características dessas estruturas permite a distinção entre as moléculas através de suas seções de choque.

A fim de se determinar a origem e a energia onde ocorre cada estrutura, apresentamos na sequência a contribuição das simetrias A' e A'' para a seção de choque. Mostramos ainda as seções de choque da simetria A'' para pirrol, furano e tiofeno, calculadas no grupo pontual C_s . Os cálculos para as moléculas pai foram realizados dentro desse grupo pontual, de modo que as seções de choque possam ser comparadas com aquelas dos aza-derivados.

Na seção de choque da simetria A'' (figura 5.3) observamos a presença de duas ressonâncias de forma π^* em cada molécula. Elas estão centradas em 4,7 e 5,8 eV no pirrol, em 4,3 e 5,5 eV no imidazol, em 3,8 e 5,6 eV no pirazol, em 3,8 e 5,6 eV no furano, em 3,4 e 5,2 eV no oxazol, em 2,8 e 5,3 eV no isoxazol, em 2,8 e 5,1 eV no tiofeno, em 2,4 e 4,7 eV no tiazol e em 2,1 e 4,8 eV no isotiazol.

As posições das ressonâncias do pirrol e do furano são consistentes com

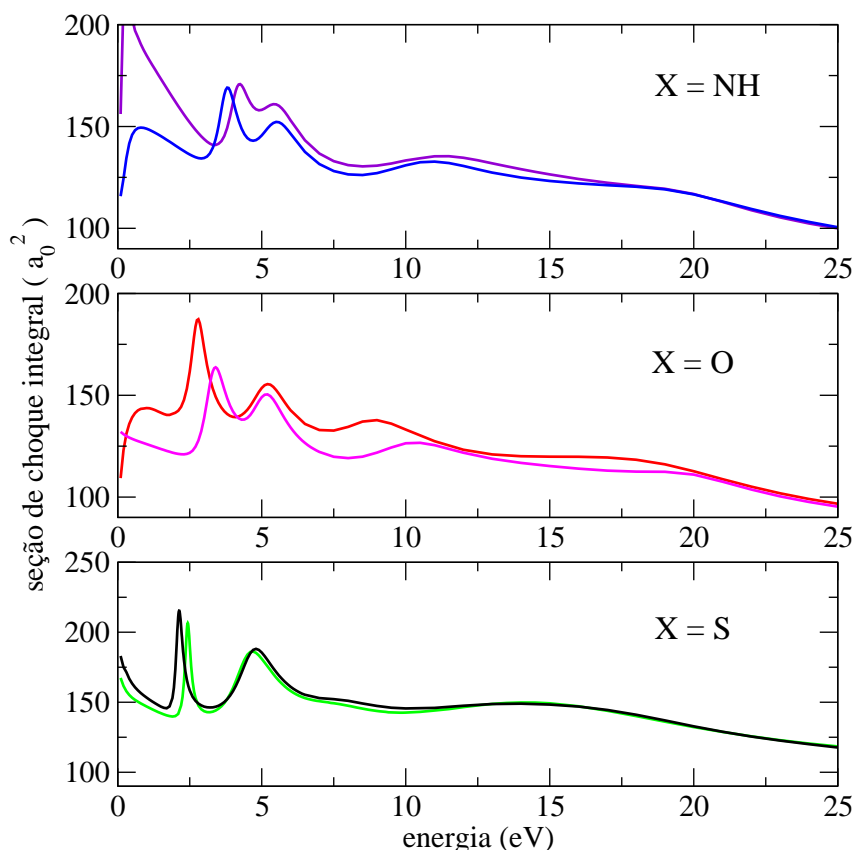


Figura 5.2: Seções de choque integrais do pirazol (azul), imidazol (violeta), isoxazol (vermelho), oxazol (magenta), isotiazol (preto) e tiazol (verde-claro), calculadas na aproximação SE.

os valores já reportados para essas moléculas, de 4,8 e 6,2 eV no pirrol [41], e de aproximadamente 4 e 6 eV no furano [42]. Esses valores foram obtidos com uso do mesmo método (SMCPP) e dentro da mesma aproximação (SE). Os pequenos desvios devem surgir devido à diferenças no conjunto de funções de base utilizado, e no método usado para determinar as geometrias de equilíbrio.

Cada ressonância está associada à ocupação temporária de um orbital vazio pelo elétron incidente. Se o elétron ocupar o LUMO teremos a ressonância π^* mais baixa em energia, e caso ocupe o LUMO+1 teremos a ressonância π^* mais alta. A figura 5.4 ilustra o LUMO e o LUMO+1 do furano, isoxazol e oxazol. Esses orbitais foram obtidos num cálculo de estrutura eletrônica a nível Hartree-Fock, com um conjunto mínimo

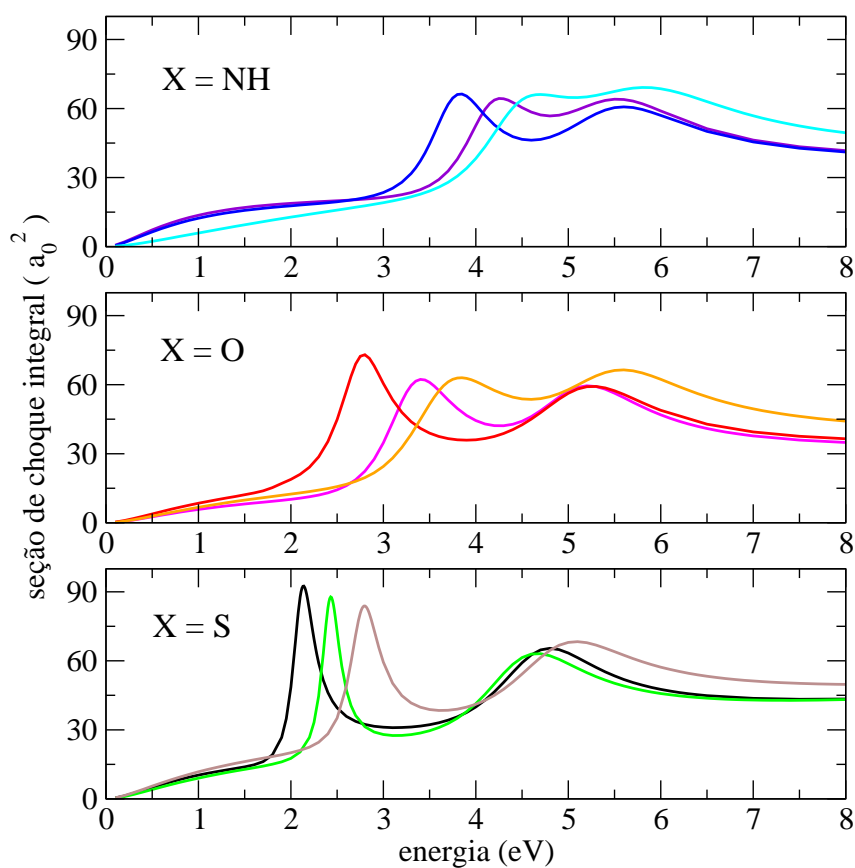


Figura 5.3: Seções de choque integrais da simetria A'' do pirazol (azul), imidazol (violeta), pirrol (ciano), isoxazol (vermelho), oxazol (magenta), furano (laranja), isotiazol (preto), tiazol (verde-claro) e tiofeno (marrom), calculadas na aproximação SE.

de funções de base. Basicamente, eles são formados pelos orbitais atômicos p_z dos átomos do anel, de modo que as duas duplas ligações sejam anti-ligantes, com a ligação oposta ao heteroátomo sendo ligante para o LUMO e antiligante para o LUMO+1. Há diferenças pequenas mas importantes no peso das funções de cada átomo na formação de cada orbital. No LUMO, os átomos adjacentes ao heteroátomo são os que tem a maior contribuição na formação desse orbital. No LUMO+1 a situação se inverte, e são os átomos opostos ao heteroátomo que mais contribuem. Outra diferença é que funções do heteroátomo X contribuem razoavelmente para o LUMO, mas muito pouco para o LUMO+1. A substituição de um grupo C–H do anel por um nitrogênio altera muito pouco o formato dos

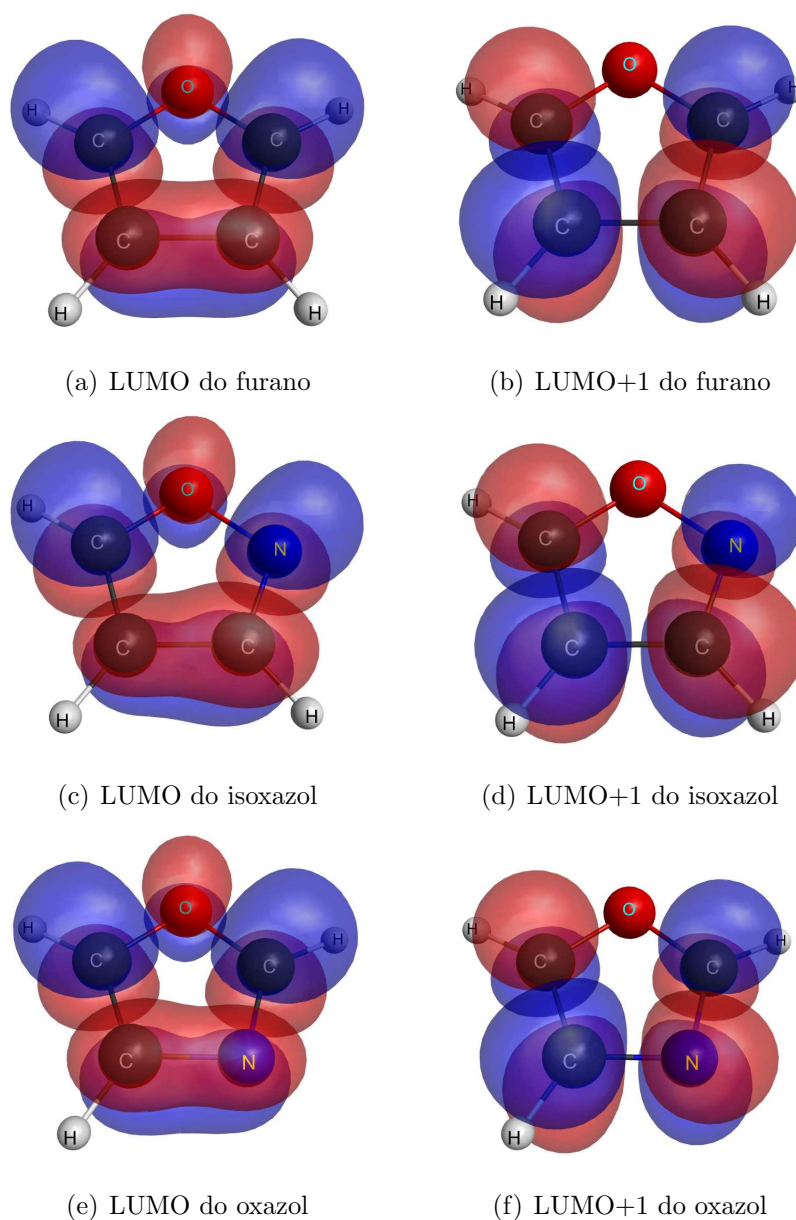


Figura 5.4: Orbitais responsáveis pelas duas ressonâncias π^* do furano, isoxazol e oxazol.

dois orbitais, e todas as características acima mencionadas se mantêm. Os orbitais correspondentes dos compostos com outro heteroátomo X (N–H ou S) são análogos. Toda essa discussão sobre a forma dos orbitais é importante para a compreensão das semelhanças e diferenças das ressonâncias π^* de cada molécula.

Claramente, os compostos derivados apresentam cada ressonância π^* abaixo da ressonância correspondente da molécula pai. Esse efeito sobre as ressonâncias

se deve a presença do nitrogênio substituído, que é mais eletronegativo que o grupo C–H. Desse modo, os ânions temporários dos compostos com nitrogênio tendem a ser mais estáveis que os ânions temporários da molécula pai correspondente. Dito de outra forma, as ressonâncias ocorrerão em energias menores.

Entretanto, esse efeito de estabilização é diferente para cada ressonância e depende da posição onde está o nitrogênio substituído. A primeira ressonância se apresenta mais baixa para as moléculas com nitrogênio adjacente ao heteroátomo. As moléculas com nitrogênio oposto ao heteroátomo possuem a segunda ressonância mais baixa que seu isômero, embora a diferença seja muito menor nesse caso. Esses diferentes comportamentos surgem devido a uma maior ou menor influência desse nitrogênio na formação do orbital ressonante, e devido às diferentes distâncias interatômicas de cada molécula. A fim de melhor compreender a influência de cada efeito foram realizados cálculos de espalhamento para a molécula de tiofeno, mas com seus átomos na geometria otimizada do tiazol e na geometria otimizada do isotiazol. Da mesma forma, foram realizados cálculos de espalhamento para as moléculas de tiazol e isotiazol, mas com seus átomos na geometria otimizada do tiofeno. Desse modo, é possível avaliar separadamente o efeito causado pelo nitrogênio substituído, e o efeito oriundo da relaxação da geometria da molécula.

Na figura 5.5 temos as seções de choque integrais da simetria A'' , para a molécula de tiofeno, em sua geometria de equilíbrio e na geometria de equilíbrio do tiazol, e também para a molécula de tiazol, em sua geometria de equilíbrio e na geometria de equilíbrio do tiofeno. Na figura 5.6 mostramos os resultados análogos para o par tiofeno e isotiazol.

Partindo da molécula de tiofeno e fazendo a substituição do grupo C–H pelo nitrogênio em posição oposta ao enxofre, mas sem modificar a estrutura geométrica, teremos a molécula de tiazol, mas na geometria de equilíbrio do tiofeno. Ambas as ressonâncias se deslocam para a esquerda, a primeira em torno de 0,46 eV, e a segunda em torno de 0,83 eV. O deslocamento é para menores energias devido ao caráter eletronegativo do nitrogênio, e esse deslocamento será tanto maior quanto maior for a contribuição

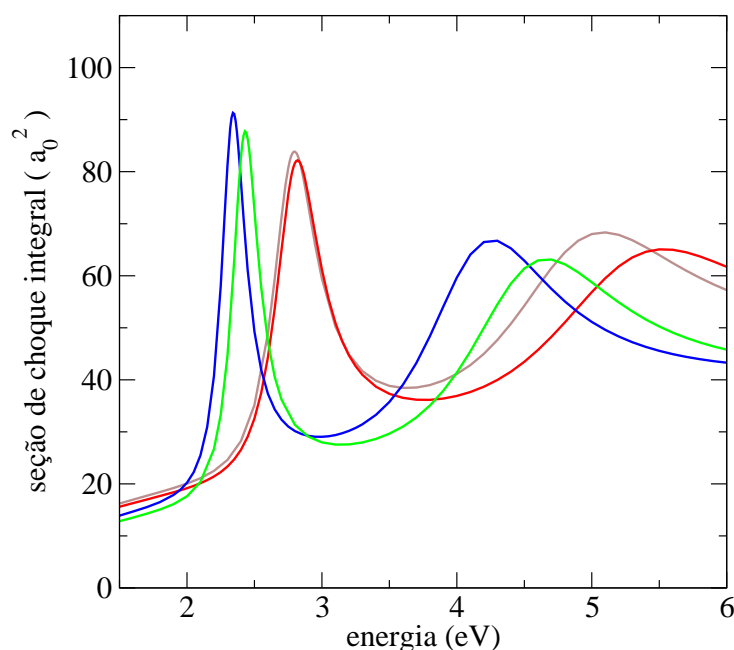


Figura 5.5: Seção de choque integral da simetria A'' para a molécula de tiofeno, em sua geometria de equilíbrio (marrom) e na geometria de equilíbrio do tiazol (vermelho), e ainda para a molécula do tiazol, em sua geometria de equilíbrio (verde) e na geometria de equilíbrio do tiofeno (azul). Cálculos realizados na aproximação SE.

do nitrogênio na formação do orbital da ressonância. Como o nitrogênio é um pouco mais presente na formação do orbital da segunda ressonância (LUMO+1) do que da primeira ressonância (LUMO), isso justifica os diferentes deslocamentos em cada ressonância. Seguindo agora dessa configuração (molécula de tiazol na geometria de equilíbrio do tiofeno) para a sua própria geometria de equilíbrio, ambas as ressonâncias se deslocam para a direita, a primeira em 0,09 eV e a segunda em 0,40 eV. O efeito agora se deve ao encurtamento das ligações que o nitrogênio faz. Para a primeira ressonância, uma ligação do nitrogênio possui caráter ligante, enquanto a outra tem caráter anti-ligante, tornando o efeito global da relaxação da geometria muito pequeno. Para a segunda ressonância, no entanto, ambos os encurtamentos tornam o orbital mais anti-ligante, aumentando por isso a repulsão eletrônica e consequentemente deslocando a posição da ressonância para a direita.

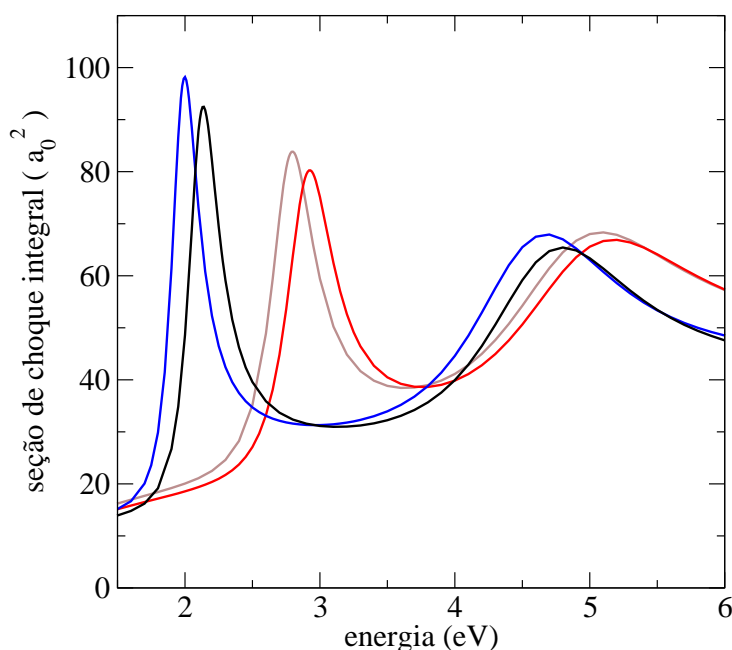


Figura 5.6: Seção de choque integral da simetria A'' para a molécula de tiofeno, em sua geometria de equilíbrio (marrom) e na geometria de equilíbrio do isotiazol (vermelho), e ainda para a molécula do isotiazol, em sua geometria de equilíbrio (preto) e na geometria de equilíbrio do tiofeno (azul). Cálculos realizados na aproximação SE.

O mesmo tipo de análise pode ser feita para explicar as posições das ressonâncias do isotiazol. Partindo do tiofeno em sua geometria de equilíbrio e substituindo o nitrogênio em posição adjacente ao enxofre, sem alterar a geometria, teremos a molécula de isotiazol na geometria de equilíbrio do tiofeno. As duas ressonâncias se deslocam para a esquerda, a primeira em 0,80 eV e a segunda em 0,41 eV. Nesse caso, há maior peso do nitrogênio no LUMO do que no LUMO+1, justificando a diferença. Em seguida, quando a geometria é relaxada para a configuração de equilíbrio, o nitrogênio se aproxima de seus átomos vizinhos. O LUMO e o LUMO+1 passam a ser um pouco mais anti-ligantes, causando um aumento na posição das ressonâncias, de 0,14 eV na primeira e de 0,12 eV na segunda.

Toda essa análise foi realizada para essa família de compostos, por apresentarem as ressonâncias mais bem resolvidas. As moléculas com outro heteroátomo também

apresentam seus orbitais ressonantes com as mesmas características, como já apontado. Além disso, a substituição por um nitrogênio também irá encurtar as ligações com seus dois átomos vizinhos. Portanto, toda a discussão realizada vale também para os compostos com o grupo N–H ou com o oxigênio como heteroátomo.

Comparando sistemas com diferentes heteroátomos é possível identificar um padrão no comportamento das duas ressonâncias π^* . As ressonâncias dos compostos com grupo N–H se apresentam em maior energia do que aquelas dos compostos com oxigênio. Esses, por sua vez, possuem suas ressonâncias mais altas do que as que ocorrem nos compostos com enxofre. Partindo do imidazol, por exemplo, as ressonâncias sobem em energia no oxazol, e sobem novamente no tiazol. Esse ordenamento se deve exclusivamente à presença do heteroátomo, ocorrendo independentemente da posição do nitrogênio do anel. O efeito é mais notável para a primeira ressonância. Para imidazol, oxazol e tiazol, elas se situam em 4,3, 3,4 e 2,4 eV, respectivamente. Na segunda ressonância, esse ordenamento ainda existe, embora a influência do heteroátomo seja menor. Imidazol, oxazol e tiazol apresentam a segunda ressonância em 5,5, 5,2 e 4,7 eV. Isso pode ser compreendido quando se constata que o heteroátomo possui uma influência razoável na formação do LUMO, mas muito menor na formação do LUMO+1.

Os resultados até aqui apresentados para as ressonâncias π^* das moléculas de C_3H_3NX foram obtidos dentro da aproximação SE. Embora as posições das ressonâncias estejam longe de seus valores reais, as posições relativas entre cada par de ressonâncias está condizente com a experiência, justificando as discussões qualitativas realizadas.

Na figura 5.7 temos as seções de choque da simetria A' dos aza-derivados de pirrol, furano e tiofeno, calculadas na aproximação SE. As estruturas largas presentes nas seções de choque são assinaturas de ressonâncias de forma σ^* . Temos uma ressonância σ^* em torno de 11,0 eV no pirazol, em 11,5 eV no imidazol, em 9,0 eV no isoxazol, em 10,5 eV no oxazol, em 8,0 no isotiazol e em torno de 7,5 no tiazol. Essas são as ressonâncias σ_{anel}^* inferidas por Modelli e Burrow. O orbital ressonante associado está ilustrado na figura 5.8, para cada molécula. Além disso, a onda parcial predominante dessas ressonâncias tem momento angular $l = 4$. Há, portanto, uma certa correspondência entre

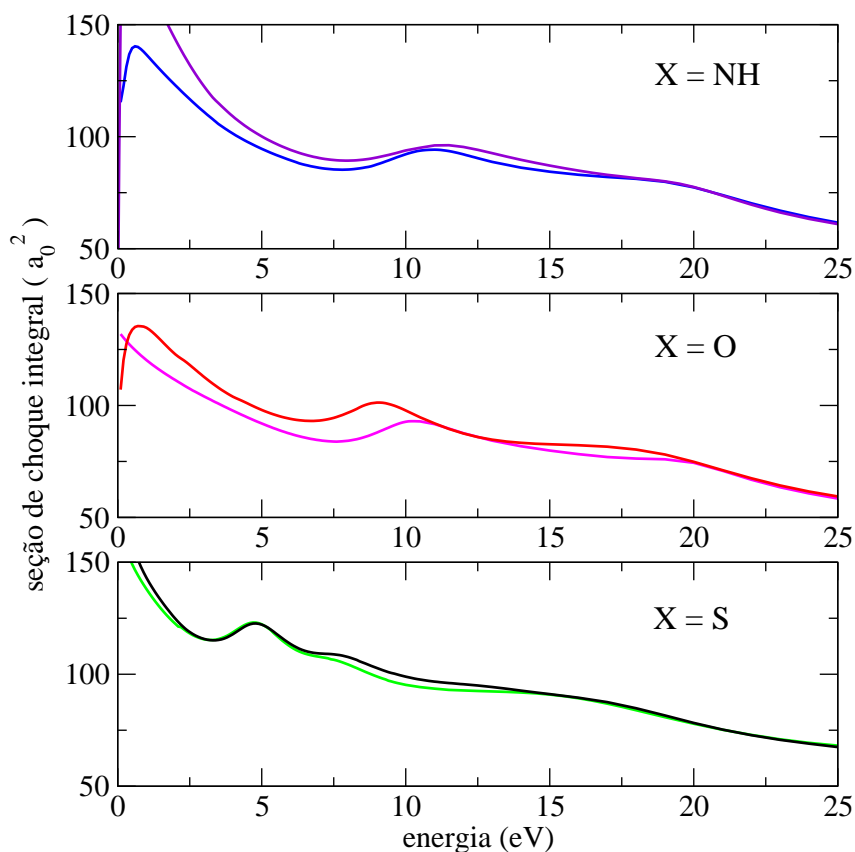
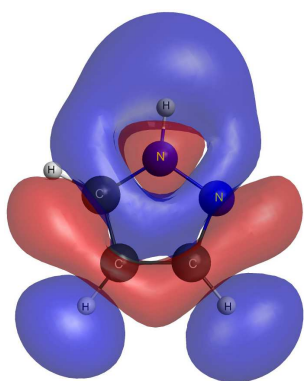


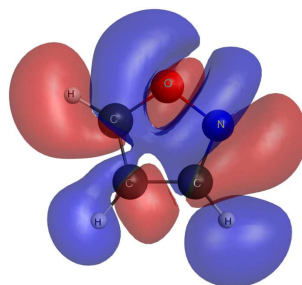
Figura 5.7: Seções de choque integrais da simetria A' do pirazol (azul), imidazol (violeta), isoxazol (vermelho), oxazol (magenta), isotiazol (preto) e tiazol (verde-claro), calculadas na aproximação SE.

as ressonâncias σ_{anel}^* de cada molécula, por se apresentarem na mesma faixa de energia, por terem o orbital ressoante muito semelhante, e por terem a mesma onda parcial contribuindo.

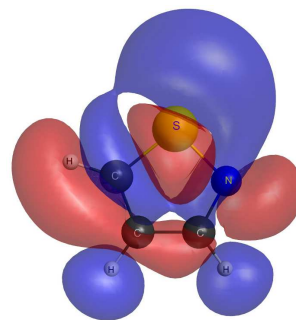
Os compostos com enxofre, no entanto, apresentam outra ressonância σ^* em mais baixa energia, em 4,8 eV no isotiazol e em 4,6 eV no tiazol. Essas possuem momento angular $l = 2$ e correspondem à ressonância identificada como σ_{SC}^* por Modelli e Burrow. Os orbitais correspondentes são ilustrados na figura 5.9. Não há ressonância análoga a estas nos compostos com o grupo N–H ou com oxigênio.



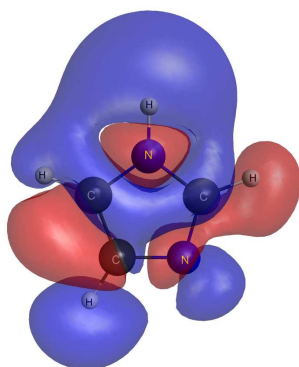
(a) LUMO+2 do pirazol



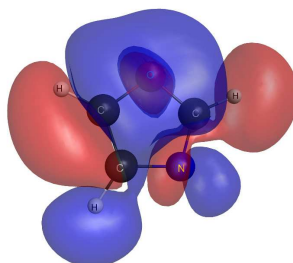
(b) LUMO+2 do isoxazol



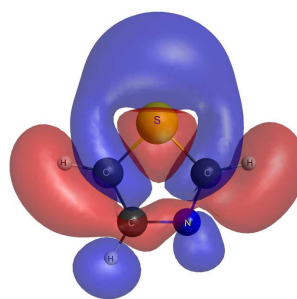
(c) LUMO+3 do isotiazol



(d) LUMO+2 do imidazol

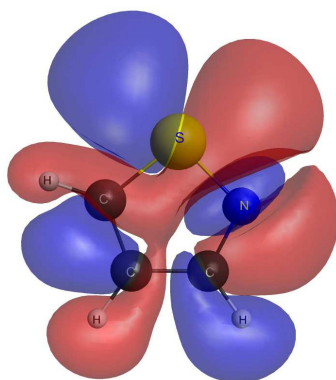


(e) LUMO+2 do oxazol

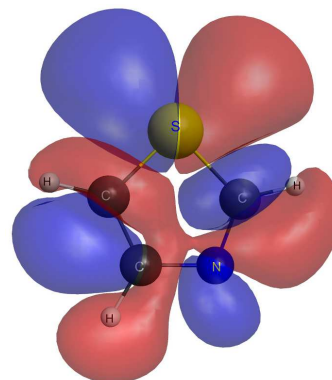


(f) LUMO+3 do tiazol

Figura 5.8: Orbitais responsáveis pelas ressonâncias σ_{anel}^* .



(a) LUMO+2 do isotiazol



(b) LUMO+2 do tiazol

Figura 5.9: Orbitais responsáveis pelas ressonâncias σ_{SC}^* .

Para a realização de uma análise quantitativa, é essencial a inclusão de efeitos de polarização. As figuras 5.10, 5.11 e 5.12 mostram as seções de choque das simetrias A' e A'' , para os aza-derivados do pirrol, furano e tiofeno, respectivamente, calculadas na aproximação SEP. O centro de cada barra da figura corresponde à posição medida por Modelli e Burrow para as posições das ressonâncias. Os extremos das barras correspondem às posições de mínimo e máximo no sinal da derivada da corrente transmitida. Com a inclusão dos efeitos de polarização, todas as ressonâncias descem em energia, se aproximando dos valores experimentais. A tabela 5.2 compara, para cada molécula, as posições das ressonâncias π^* identificadas em nossas seções de choque com as posições medidas por Modelli e Burrow.

Em geral, há bom acordo entre os resultados, em especial para a ressonância mais baixa. A segunda ressonância de cada molécula, no entanto, se apresentou um pouco acima do seu valor experimental. Esse comportamento é verificado nas ressonâncias das seis moléculas. Essa característica de afastamento entre as ressonâncias advém do tratamento da polarização realizado. Embora não apresentados aqui, foram efetuados cálculos de espalhamento que incluíam excitações tripleto. Em geral, foi necessário

| | π_1^* | | π_2^* | |
|-----------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|
| | SMC | VAE _{exp} | SMC | VAE _{exp} |
| Pirazol | 1,98 | 1,89 | 3,61 | 3,15 |
| Imidazol | 2,33 | 2,12 | 3,36 | 3,12 |
| Isoxazol | 0,87 | 1,09 | 3,26 | 2,77 |
| Oxazol | 1,53 | 1,44 | 3,14 | 2,81 |
| Isotiazol | 0,35 | 0,63 | 2,81 | 2,43 |
| Tiazol | 0,71 | 0,80 | 2,56 | 2,27 |

Tabela 5.2: Posições dos picos das ressonâncias π^* (em unidades de eV), obtidas nos cálculos de espalhamento (SMC) e determinadas experimentalmente por Modelli e Burrow [44] (VAE_{exp}).

um menor número de configurações para atingir as mesmas posições das ressonâncias que as apresentadas nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12. Além disso, a distância entre as duas ressonâncias se apresenta um pouco menor em certos casos. Cálculos de estrutura eletrônica não indicam a existência de estados excitados tripleto com energias similares às das ressonâncias. Ainda assim, esses cálculos de espalhamento ilustram que é vantajoso incluir excitações tripleto, tanto na questão da convergência dos resultados, quanto na questão de obter uma descrição balanceada de mais de uma ressonância.

As ressonâncias σ_{anel}^* também descem em energia, e se tornam mais bem definidas. Elas se localizam em 6,4 eV no oxazol, em 4,5 no isoxazol, em torno de 8,0 no imidazol, em 4,5 no tiazol e em 5,5 no isotiazol. Essas ressonâncias, por serem razoavelmente largas, não foram identificadas experimentalmente. As ressonâncias σ_{SC}^* dos derivados do tiofeno, no entanto, surgem em mais baixa energia, sendo relativamente intensas. Elas foram identificadas em 1,4 eV no tiazol e em 2,2 eV no isotiazol, em bom acordo com os valores medidos de 1,6 e 1,61 eV, respectivamente.

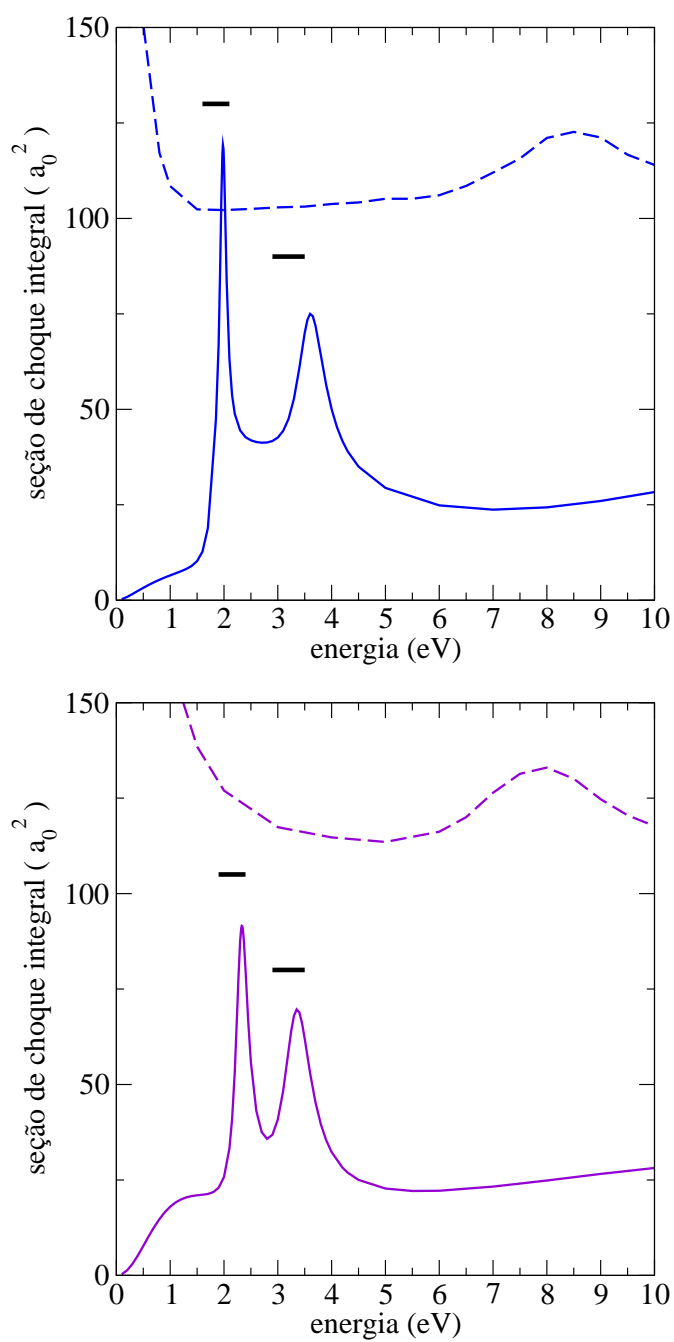


Figura 5.10: Seções de choque integrais das simetrias A' (linha tracejada) e A'' (linha cheia), do pirazol (painel superior) e do imidazol (painel inferior), calculadas na aproximação SEP. As barras são estimadas de acordo com os resultados experimentais de Burrow e Modelli [44].

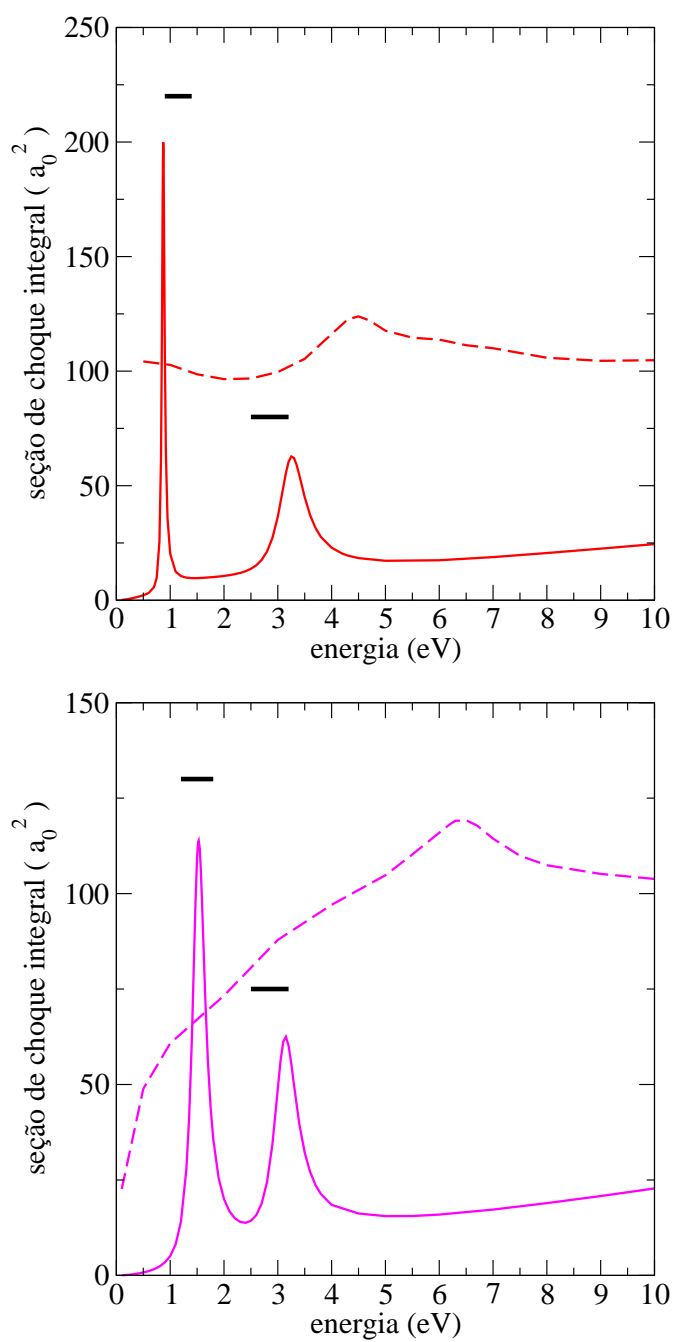


Figura 5.11: Seções de choque integrais das simetrias A' (linha tracejada) e A'' (linha cheia) do isoxazol (painel superior) e do oxazol (painel inferior), calculadas na aproximação SEP. As barras são estimadas de acordo com os resultados experimentais de Burrow e Modelli [44].

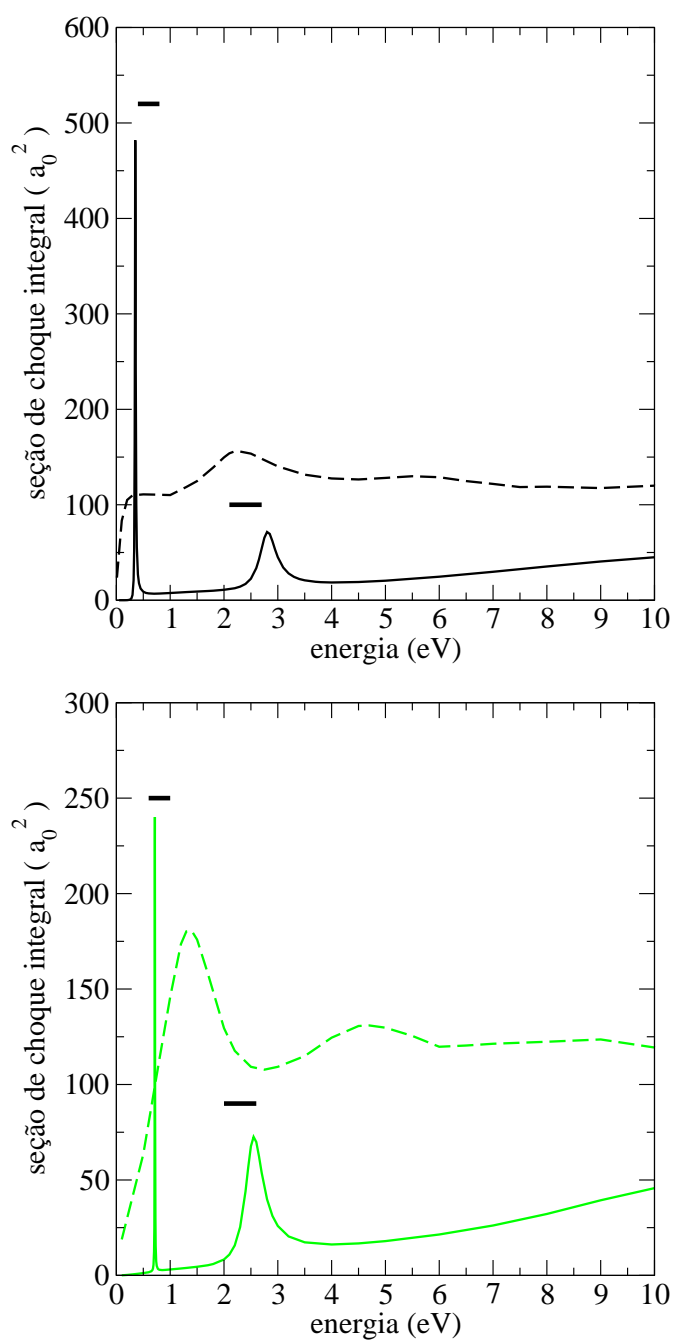


Figura 5.12: Seções de choque integrais das simetrias A' (linha tracejada) e A'' (linha cheia), do isotiazol (painel superior) e do tiazol (painel inferior), calculadas na aproximação SEP. As barras são estimadas de acordo com os resultados experimentais de Burrow e Modelli [44].

5.4 Conclusões

Apresentamos seções de choque integrais de espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de pirazol, imidazol, isoxazol, oxazol, isotiazol e tiazol. Todos os sistemas apresentaram duas ressonâncias de forma π^* na simetria A'' . Os orbitais responsáveis pela captura eletrônica se localizam nas duas duplas ligações do anel. Quanto à posição das ressonâncias, houve bom acordo entre os valores aqui obtidos e os valores medidos, especialmente para a primeira ressonância. A substituição de um grupo C–H por um átomo de nitrogênio baixa a posição de ambas as ressonâncias, devido ao caráter mais eletronegativo do nitrogênio. Para a primeira ressonância, essa estabilização é maior para as moléculas com nitrogênio adjacente ao heteroátomo. Para a segunda ressonância, a estabilização é levemente maior para as moléculas com nitrogênio oposto ao heteroátomo. Essas diferenças surgem principalmente devido à uma maior ou menor influência do nitrogênio substituído na formação do orbital ressonante, mas em partes devido ao efeito da nova conformação de equilíbrio da molécula. As ressonâncias também apresentaram um padrão de ordenamento de acordo com o heteroátomo. Em ordem crescente de energia, elas se apresentaram nos compostos com enxofre, nos compostos com oxigênio, e nos compostos com o grupo N–H. Além disso, a influência do heteroátomo é muito maior na primeira do que na segunda ressonância. Todos os sistemas apresentaram uma ressonância de forma σ^* na simetria A' , não detectada experimentalmente, já que é uma ressonância relativamente larga. As moléculas de tiazol e isotiazol apresentaram ainda outra ressonância σ^* , essa razoavelmente intensa, localizada inclusive entre as duas ressonâncias π^* . As posições dessas ressonâncias obtidas em nossos cálculos concordam bem com os valores medidos.

Capítulo 6

Conclusões

Foram calculadas seções de choque de colisão elástica de elétrons por isômeros de $C_2H_2Cl_2$, $C_4H_4N_2$ e C_3H_3NX ($X=NH$, O , S). As seções de choque foram calculadas na aproximação de núcleos fixos, com uso do método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais, e dentro das aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização.

Para os isômeros $C_2H_2Cl_2$ apresentamos seções de choque integrais, de transferência de momentum e diferenciais. Identificamos e caracterizamos uma ressonância de forma π^* e duas ressonâncias de forma σ^* em cada isômero. As posições das ressonâncias π^* ficaram em ótimo acordo com os valores experimentais. As posições da ressonância σ^* de mais baixa energia também apresentaram acordo satisfatório, ficando dentro do limite estipulado experimentalmente. A ressonância σ^* de mais alta energia não foi detectada, por se tratar de uma ressonância pouco intensa e larga. Foi verificado ainda a existência do efeito isômero, em especial no regime de baixas energias. As diferenças existentes nas seções de choque de cada isômero advém das diferentes posições e larguras das ressonâncias e dos diferentes valores de seus momento de dipolo. O isômero trans-DCE apresentou um mínimo de Ramsauer-Townsend.

Pirazina, pirimidina e piridazina tiveram suas seções de choque integrais

apresentadas. Suas três ressonâncias π^* foram localizadas e discutidas. Em geral, houve bom acordo com os outros resultados na literatura. Uma boa descrição da terceira ressonância exigiu a inclusão de excitações tripleto do alvo na geração das configurações. Isso se dá devido à presença de estados excitados tripleto da molécula neutra, com energia pouco abaixo da energia dessa ressonância. Cálculos de estrutura eletrônica revelaram que essa é uma ressonância com propriedades de ressonância de forma e de ressonância de caroço excitado. As duas ressonâncias de mais baixa energia, por outro lado, foram caracterizadas como ressonâncias de forma puras. O critério utilizado na geração do espaço de configurações se mostrou importante a fim de se obter uma descrição simultânea das três ressonâncias. Na pirimidina, em particular, as três ressonâncias ficaram muito próximas de seus valores experimentais.

Apresentamos ainda seções de choque integrais para as moléculas de pirazol, imidazol, isoxazol, oxazol, isotiazol e tiazol. Em cada sistema, identificamos três ressonâncias de forma, sendo duas π^* e uma σ^* . Isotiazol e tiazol apresentaram ainda uma segunda ressonância de forma σ^* , essa em mais baixa energia que a primeira. As posições das ressonâncias π^* concordam muito bem com os valores experimentais, em especial a de mais baixa energia. Houve bom acordo ainda na posição da ressonância σ^* mais baixa do isotiazol e tiazol. A primeira ressonância π^* se apresentou em menor energia nos compostos com nitrogênio adjacente ao heteroátomo X. Já os compostos com nitrogênio em posição oposta ao heteroátomo X apresentaram a segunda ressonância π^* levemente acima daquela obtida para seu isômero correspondente. Essas diferenças surgem principalmente devido ao diferente peso do nitrogênio na formação do orbital ressonante. Em ordem crescente de energia as ressonâncias π^* se apresentaram nos sistemas com tiofeno, com oxigênio e com o grupo N—H.

Apêndice A

A construção do espaço de configurações

A.1 Introdução

Para obter uma boa descrição das posições das ressonâncias é fundamental incluir efeitos de polarização-correlação. Vários sistemas apresentam mais de uma ressonância, e uma descrição balanceada de todas elas é difícil. Quando temos duas ressonâncias numa mesma simetria, como na pirimidina, a situação é ainda mais complicada. Como os cálculos são realizados por simetria, o nível de aproximação utilizado vai determinar simultaneamente as posições dessas duas ressonâncias. Nesse apêndice são apresentados os resultados de um estudo sistemático que avaliou como as duas ressonâncias da simetria B_2 da pirimidina se comportaram sob diferentes tratamentos dos efeitos de polarização.

A.2 Procedimentos computacionais

A fim de levar em conta esses efeitos, o espaço de configurações passa a ser gerado com funções do tipo:

$$|\chi_{im}\rangle = A_{N+1}|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (\text{A.1})$$

onde $|\Phi_i\rangle$ é um estado excitado da molécula, $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador. Os estados excitados $|\Phi_i\rangle$ são gerados a partir de excitações virtuais simples da molécula. Cada excitação desse tipo é definida pelo orbital de onde se retira o elétron (orbital de buraco), o orbital vazio que esse elétron passa a ocupar (orbital de partícula) e o acoplamento de spin desse estado excitado (singleto ou tripleto). Em seguida, um estado excitado é multiplicado por uma função que representa o elétron incidente nas proximidades da molécula (orbital de espalhamento), gerando assim uma configuração. O que define o nível do cálculo, portanto, é a escolha dos orbitais de buraco, partícula e espalhamento, do acoplamento de spin, e de que forma esses orbitais se combinam para gerar o espaço de configurações.

A escolha dos orbitais de buraco, partícula e espalhamento em geral se dá através de um critério que envolva suas respectivas energias. É natural, por exemplo, que excitações envolvendo orbitais de fronteira sejam as mais importantes para representar os estados excitados, e que uma excitação de um orbital de caroço para um orbital virtual difuso não deva ser tão relevante. Da mesma forma, é razoável que os orbitais de espalhamento mais localizados na região da molécula são os mais importantes para descrever a interação do elétron incidente com o alvo.

Foram adotados dois esquemas distintos, aqui denominados de *esquema A* e *esquema B*, para a construção do espaço de configurações. O esquema A é o esquema padrão empregado na maioria das aplicações do método SMC. Nesse esquema é fixado um conjunto de orbitais de buraco, em geral todos os orbitais de valência. Então, são tomados como orbitais de partícula e de espalhamento aqueles que possuam energia abaixo de um certo valor de corte ($\varepsilon_{par} < \Delta$ e $\varepsilon_{esp} < \Delta$) onde ε é a energia do orbital (partícula ou espalhamento) e Δ é o valor do corte em energia. Todas as combinações entre os três

conjuntos de orbitais são consideradas na geração do espaço de configurações.

O esquema B oferece uma nova maneira na geração do espaço de configurações. Nesse esquema são consideradas as configurações que satisfaçam $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, onde ε é a energia do orbital em questão (partícula, buraco ou espalhamento) e Δ é o valor do corte em energia. Basicamente, o critério adotado no esquema B determina diretamente as configurações, enquanto que o critério utilizado no esquema A determina inicialmente os orbitais. Com esse novo esquema esperamos incluir funções importantes que estariam sendo deixadas de lado no esquema usual. Ou ainda, deixar de lado configurações pouco relevantes que são consideradas no esquema usual. Desse modo, estaríamos criando um melhor espaço variacional para a função de onda de espalhamento, permitindo que os efeitos de polarização-correlação sejam melhores descritos, e com um menor custo computacional.

A.3 Resultados e discussão

Os cálculos de espalhamento foram realizados para a simetria B_2 da pirimidina. Essa molécula apresenta três ressonâncias de forma π^* , sendo a primeira delas (π_1^*) da simetria A_2 , a segunda (π_2^*) e a terceira (π_3^*) da simetria B_2 . Nenner e Schulz [36] mediram as posições das ressonâncias π_2^* e π_3^* em 0,77 eV e em 4,24 eV. Mais recentemente, Modelli *et. al.* [37] identificaram essas ressonâncias em 0,82 eV e 4,26 eV. Palihawadana *et. al.* [38] apresentam resultados para as posições das ressonâncias obtidas com o método SMC. As posições das ressonâncias da simetria B_2 se apresentam em 0,38 e 4,6 eV, e da simetria A_2 em 0,63 eV. Esses resultados, no entanto, apontam uma inversão das duas primeiras ressonâncias, em desacordo com nossos resultados e com os resultados experimentais. Os detalhes sobre a otimização de geometria e funções de base utilizadas são os mesmos apresentadas no capítulo 4.

Nossos cálculos de espalhamento foram realizados com uso dos dois es-

quem (A e B) para gerar o espaço de configurações, considerando apenas excitações singlete (S) ou considerando excitações singlete e tripleto (S/T), e para alguns tamanhos do espaço de configurações. Fixando um dado número de configurações, podemos comparar diretamente os resultados obtidos em cada um dos quatro tipos de cálculo (A - S, A - S/T, B - S e B - S/T). Desse modo, as diferenças existentes estarão relacionadas à construção do espaço de configurações, e não ao seu tamanho. Para cada tratamento diferente de polarização foram determinadas as posições dos picos das duas ressonâncias da simetria B_2 . A comparação dessas posições com os valores experimentais foi tomada como base para avaliar a qualidade do cálculo.

As figuras A.1 e A.2 mostram as posições dos picos das ressonâncias π_2^* e π_3^* , respectivamente, em função do tamanho do espaço de configurações. Os cálculos foram realizados para cada esquema (A e B) e tipo de excitação (S e S/T). As quatro curvas partem do mesmo ponto, que corresponde ao cálculo a nível SE, com 29 configurações. Naturalmente, quanto mais configurações mais polarização-correlação está sendo incluído no cálculo, fazendo com que as posições das ressonâncias desçam em energia.

Para a ressonância π_2^* a inclusão de excitações tripleto se mostra interessante. Num cálculo que considere esse tipo de excitação, a posição dessa ressonância surge em torno de 0,5 eV abaixo da posição obtida num cálculo que inclua apenas excitações singlete e que contenha o mesmo número de configurações. Para a ressonância π_3^* a inclusão de excitações tripleto é fundamental. Nesse caso a posição da ressonância fica tipicamente 1,0 eV abaixo da posição obtida num cálculo que considere apenas as excitações singlete mas com o mesmo número de configurações. A importância das excitações tripleto para essa ressonância e suas consequências são discutidas no capítulo 4.

Nos cálculos que fazem uso do esquema B, a posição do pico da ressonância π_2^* desce mais rapidamente em energia com o aumento do número de configurações. Para um número mais expressivo de configurações, no entanto, os resultados obtidos dentro dos dois esquemas convergem. Ou seja, as curvas azul e verde da figura A.1 passam a coincidir, da mesma forma que as curvas vermelha e laranja. Para a descrição dessa ressonância, ambos os esquemas se apresentam equivalentes.

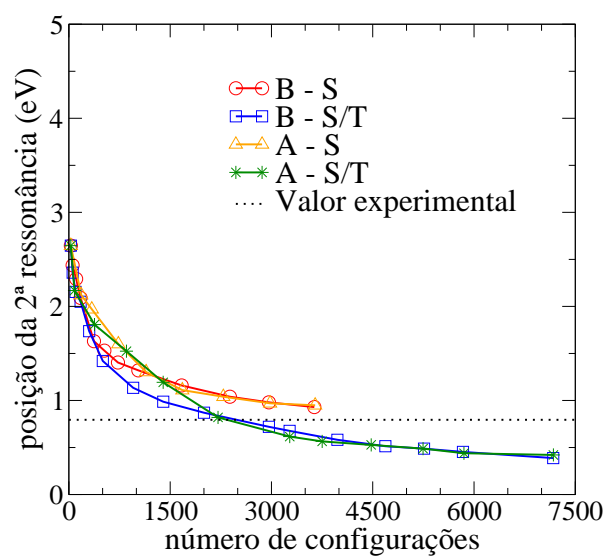


Figura A.1: Posição do pico da ressonância π_2^* da pirimidina, em função do número de configurações, para cada esquema de polarização. Na legenda do gráfico: Esquema (A ou B) - Tipo de excitação (S ou S/T).

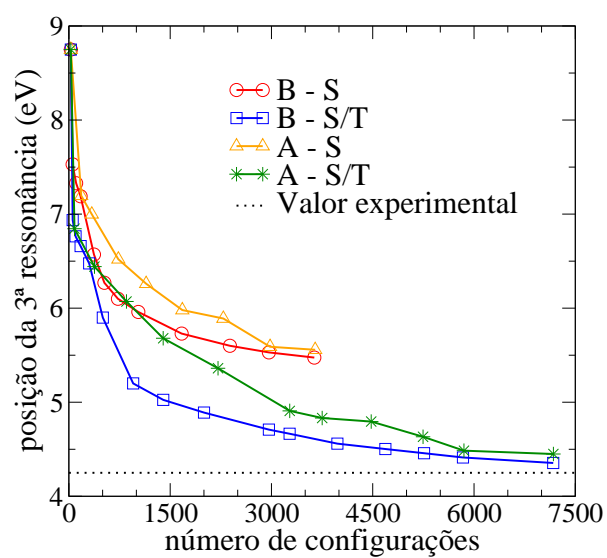


Figura A.2: Posição do pico da ressonância π_3^* da pirimidina, em função do número de configurações, para cada esquema de polarização. Na legenda do gráfico: Esquema (A ou B) - Tipo de excitação (S ou S/T).

Para a ressonância π_3^* , os resultados obtidos com uso do esquema B se mostram superiores àqueles obtidos com uso do esquema A. A figura A.2 mostra que a curva azul fica sistematicamente abaixo da curva verde, da mesma forma que a curva vermelha fica abaixo da curva laranja. Os resultados obtidos nos dois esquemas parecem começar a convergir somente para um número muito grande de configurações. Isso representa uma vantagem computacional do novo esquema, já que para um número razoável de configurações, a posição dessa ressonância surge em energia inferior daquela obtida com uso do esquema A.

A principal vantagem do novo esquema, no entanto, está no fato de que ele oferece uma melhor descrição simultânea das duas ressonâncias. Esse ponto é melhor ilustrado na figura A.3. Nela, a distância em energia entre as duas ressonâncias é apresentada em função do número de configurações, nos quatro níveis de cálculo. Esse parâmetro traduz quão bem as duas ressonâncias estão sendo simultaneamente descritas. Segundo os experimentais, essa diferença é de cerca de 3,45 eV. Nos cálculos onde o esquema A é empregado, a distância em energia entre as duas ressonâncias fica muito acima desse valor. Quando os cálculos são efetuados com uso do esquema B, essa distância se torna menor, embora ainda acima do valor experimental. Ou seja, configurações que são importantes na descrição da ressonância mais alta, e que estavam sendo deixadas de lado no esquema usual, passam a ser consideradas no novo esquema.

Nosso melhor resultado é aquele com uso do esquema B, com excitações S/T, num total de 3269 configurações. A curva de seção de choque correspondente é aquela mostrada em cor azul na figura 4.3 do capítulo 4. Nesse cálculo, as ressonâncias estão centradas em 0,68 e em 4,66 eV, distando uma da outra cerca de 4,0 eV. Para o mesmo número de configurações e tipo de excitações, mas com o tratamento usual para gerar o espaço de configurações, essa distância é de cerca de 4,3 eV. Nos cálculos com uso do esquema B e com um maior número de configurações, a distância entre as duas ressonâncias se mantém praticamente estável. A ressonância π_3^* se aproxima ainda mais do valor experimental, mas a ressonância π_2^* fica supercorrelacionada, ficando abaixo de seu valor medido.

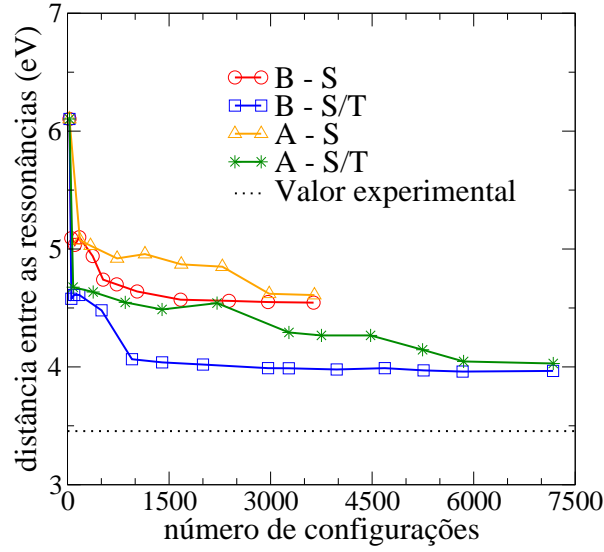


Figura A.3: Distância entre os picos das ressonâncias π_2^* e π_3^* da pirimidina, em função do número de configurações, para cada esquema de polarização. Na legenda do gráfico: Esquema (A ou B) - Tipo de excitação (S ou S/T).

A.4 Conclusões

Foi apresentada uma nova proposta para a construção do espaço de configurações, onde um critério de corte em energia é adotado diretamente sobre as configurações. Comparamos então as posições das ressonâncias da simetria B_2 da pirimidina, obtidas nos cálculos que fazem uso desse novo esquema e que fazem uso do procedimento usual. O novo esquema se mostrou mais eficaz no tratamento da polarização. Ele apresentou vantagens no sentido computacional, pois foi necessário um número menor de configurações para atingir as mesmas posições das ressonâncias. Além disso, ele se mostrou superior no tratamento simultâneo das duas ressonâncias. Em particular, o novo esquema melhora consideravelmente as posições relativas das duas ressonâncias da simetria B_2 da pirimidina. Novas maneiras de se construir o espaço de configurações podem vir a ser ainda mais eficazes que o esquema aqui proposto.

Bibliografia

- [1] BOUDAÏFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; HUELS, M. A.; SANCHE, L. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy Electrons. **Science** 287, 2000, p. 1658.
- [2] PAN, X.; CLOUTIER P., HUNTING D.; SANCHE L. Dissociative Electron Attachment to DNA. **Physical Review Letters** 20, 2003, p. 208102.
- [3] SANCHE, L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. **The European Physical Journal D** 35, 2005, p. 367.
- [4] DENIFL, S.; PTASINSKA, S.; PROBST, M.; HRUSAK, J.; SCHEIER, P.; MARK, T. D. Electron Attachment to the Gas-Phase DNA Bases Cytosine and Thymine. **The Journal of Physical Chemistry A** 108, 2004, p. 6562.
- [5] HUBER, D.; BEIKIRCHER, M.; DENIFL, S.; ZAPPA, F.; MATEJCIK, S. BACHER, A.; GRILL, V.; MARK, T. D.; SCHEIER, P. High resolution dissociative electron attachment to gas phase adenine. **The Journal of Chemical Physics** 125, 2006, p. 084304.
- [6] MARTIN, F.; BURROW, P. D.; CAI, Z.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; SANCHE, L. DNA Strand Breaks Induced by 0-4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances. **Physical Review Letters** 93, 2004, p. 068101.

- [7] BERDYS, J; SKURSKI, P.; SIMONS, J. Damage to Model DNA Fragments by 0.25-1.0 eV Electrons Attached to a Thymine π^* orbital. **The Journal of Physical Chemistry B** 108, 2004, p. 5800.
- [8] BERDYS, J; ANUSIEWICZ, I; SKURSKI, P.; SIMONS, J. Theoretical Study of Damage to DNA by 0.2-1.5 eV Electrons Attached to Cytosine. **The Journal of Physical Chemistry A** 108, 2004, p. 2999.
- [9] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Low-energy electron scattering by deoxyribose and related molecules. **The Journal of Chemical Physics** 125, 2006, p. 074302.
- [10] WINSTEAD, C.; MCKOY, V.; SANCHEZ, S. A. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. **The Journal of Chemical Physics** 127, 2007, p. 085105.
- [11] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Low-energy electron collisions with gas-phase uracil. **The Journal of Chemical Physics** 125, 2006, 174304.
- [12] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Interaction of low-energy electrons with the purine bases, nucleosides, and nucleotides of DNA. **The Journal of Chemical Physics** 125, 2006, p. 244302.
- [13] FREITAS, T. C.; SANCHEZ, S. d'A.; VARELLA, M. T. N.; BETTEGA, M. H. F. Electron collisions with hydrogen bonded complexes. **Physical Review A** 84, 2011, p. 062714.
- [14] FREITAS, T. C.; LIMA, M. A. P.; CANUTO, S.; BETTEGA, M. H. F. Electron collisions with the $\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ complex. **Physical Review A** 80, 2009, p. 062710.
- [15] HUO, W. M; KIM, Y-K. Electron Collision Cross-Section Data for Plasma Modeling. **IEEE Transactions on Plasma Science** 27, 1999, p. 1225.
- [16] CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF J. K. Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. **Applied Surface Science** 192, 2002, p. 309.

- [17] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Electron-Molecule Collisions in Low-Temperature Plasmas: The Role of Theory. **Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics** 43, 2000, p. 111.
- [18] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**, John Wiley e Sons, 1994; HITCHON, W. N. G. **Plasma Processes for Semiconductor Fabrication**, Cambridge, 1999.
- [19] OLIVEIRA, C.; CORRÊA, J. A. S.; GOMES, M. P.; SISMANOGLU, B. N.; AMORIM, J. Hyperthermal hydrogen atoms in argon-hydrogen atmospheric pressure microplasma jet. **Applied Physics Letters** 93, 2008, p. 041503.
- [20] STARIKOVSKAIA, S. M. Plasma assisted ignition and combustion. **Journal of Physics D: Applied Physics** 39, 2006, p. 265.
- [21] FROSH, R. A. **Scientific American** 283, 1985, p. 180.
- [22] NORCROSS, D. W.; COLLINS, L. A. Recent developments in the theory of electron-scattering by highly polar-molecules. **Advances in Atomic and Molecular Physics** 18, 1982, p. 341. AJELLO, J. M.; SHEMANSKY D. A Reexamination of Important N₂ Cross Sections by Electron Impact with Application to the Dayglow: The Lyman-Birge-Hopfield Band System and N I (119.99 nm). **Journal of Geophysical Research** 90, 1985, p. 9845.
- [23] BARANOSKI, G. V. G.; ROKNE, J. G.; SHIRLEY, P.; TRONDSON, T. S.; BASTOS, R. Simulating the aurora. **The Journal of Visualization and Computer Animation** 14, 2003, p. 43.
- [24] ALLAN, M.; MASON, N. J.; DAVIES, J. A. Study of electronically excited states of ozone by electron energy-loss spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics** 105, 1996, p. 5665.
- [25] HOWE, J. T. Introductory Aerothermodynamics of Advanced Space Transportation Systems. **Journal of Spacecraft and Rockets** 22, 1985, p. 19.

- [26] MUNJAL, H.; BALUJA, K. L. Elastic and excitation process of electron impact on C3 using the R-matrix method. **Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics** 39, 2006, p. 3185.
- [27] TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Physical Review A** 24, 1981, p. 2473.
- [28] TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. **Physical Review A** 30, 1984, p. 1734.
- [29] SCHNEIDER, B. I.; RESCIGNO, T. N. Complex Kohn variational method: Application to low-energy electron-molecule collisions. **Physical Review A** 37, 1988, p. 3749.
- [30] TENNYSON, J. Electron-molecule collision calculations using the R-matrix method. **Physics Reports** 491, 2010, p. 29.
- [31] LEE, M. -T; BRESCANSIN, L. M.; MACHADO, L.E. Elastic scattering of electrons by GeH4 in the low- and intermediate-energy range. **Physical Review A** 59, 1999, p. 1208.
- [32] GIANTURCO, F. A.; LUCCHESI, R. R. One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule. **The Journal of Chemical Physics** 108, 1998, p. 6144.
- [33] BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. P. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. **Physical Review A** 47, 1993, p. 1111.
- [34] BURROW, P. D.; MODELLI, A.; CHIU, N. S.; JORDAN, K. D. Temporary Σ and Π anions of the chloroethylenes and chlorofluoroethylenes. **Chemical Physical Letters** 82, 1981, p. 270.

- [35] MAKOCHEKANWA, C.; KATO, H.; HOSHINO, M.; BETTEGA, M. H. F.; LIMA, M. A. P.; SUEOKA O.; TANAKA, H. Electron and positron scattering from 1,1-C₂H₂F₂. **The Journal of Chemical Physics** 126, 2007, p. 164309.
- [36] NENNER, I.; SCHULZ, G. J. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and N heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and striazine. **The Journal of Chemical Physics** 62, 1975, p. 1747.
- [37] MODELLI, A.; BOLOGNESI, P.; AVALDI, L. Temporary Anion States of Pyrimidine and Halopyrimidines. **The Journal of Physical Chemistry A** 115 (39), 2011, p. 10775.
- [38] PALIHAWADANA, P; SULLIVAN, J.; BRUNGER, M.; WINSTEAD, C.; MCKOY V.; GARCIA, G.; BLANCO F.; BUCKMAN, S. Low-energy elastic electron collisions with pyrimidine. **Physical Review A** 84, 2011, p. 062702.
- [39] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Resonant Channel Coupling in Electron Scattering by Pyrazine. **Physical Review Letters** 98, 2007, p. 113201.
- [40] MAŠÍN, Z.; GORFINKIEL, J. D. Elastic and inelastic low-energy electron collisions with pyrazine. **The Journal of Chemical Physics** 135, 2011, p. 144308.
- [41] DE OLIVEIRA, E. M.; LIMA, M. A. P.; BETTEGA, M. H. F.; SANCHEZ, S. D ´A.; DA COSTA, R. F.; VARELLA, M. T. N. Low-energy electron collisions with pyrrole. **The Journal of Chemical Physics** 132, 2010, p. 204301
- [42] BETTEGA, M. H. F.; LIMA, M. A. P. Electron collisions with furan. **The Journal of Chemical Physics** 126, 2007, p. 194317.
- [43] KHAKOO, M. A.; MUSE, J.; RALPHS, K; DA COSTA, R. F.; BETTEGA, M. H. F. e LIMA M. A. P. Low-energy elastic electron scattering from furan. **Physical Review A** 81, 2010, p. 062716.

- [44] MODELLI, A.; BURROW, P. D. Electron Attachment to the Aza-Derivatives of Furan, Pyrrole and Thiophene. **The Journal of Physical Chemistry A** 108, 2004, p. 5721.
- [45] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, Dover Publications, 1996. caps. 2, 3 e 4.
- [46] ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Review of Modern Physics** 23, 1951, p. 69.
- [47] BOYS, S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. **Proceedings of Royal Society A**, 200, 1950, p. 542.
- [48] BOYS, S. F. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation. **Proceedings of the Royal Society A**, 258, 1960, p. 402.
- [49] LIPPMANN, B. A.; Variational Principles for Scattering Processes. I. **Physical Review** 79, 1950, p. 469.
- [50] JOACHAIN, C. J. **Quantum Collision Theory**, North-Holland Physics Publishing, 1975.
- [51] GELTMAN, S. **Topics in Atomic Collision Theory**, Academic Press, New York, 1969.
- [52] LIMA, M. A. P.; BRESCANSIN, L. M.; DA SILVA, A. J. R. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. **Physical Review A** 41, 1990, p. 327.
- [53] LIMA, M. A. P., GIBSON, T. L., TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b\ ^3\Sigma_u^+$ state in H₂. **Physical Review A** 30, 1984, p. 1741.

- [54] SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1995.
- [55] HUNT, W. J.; GODDARD III, W. A. Excited States of H₂O using improved virtual orbitals. **Chemical Physics Letters** 3, 1969, p. 414.
- [56] BAUSCHLICHER, C. W. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations. **Journal of Chemical Physics** 72, 1980, p. 1347.
- [57] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B** 26, 1982, p. 4199.
- [58] BETTEGA, M. H.F. Tese de Doutorado: Espalhamento de elétrons por moléculas através de pseudopotenciais *local density*. Unicamp 1993.
- [59] BETTEGA, M. H. F.; NATALENSE, A. P. P.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G. Note on the Generation of Gaussian Bases for Pseudopotential Calculations. **International Journal of Quantum Chemistry** 60, 1996, p. 821.
- [60] KHAKOO, M. A.; BLUMER, J.; KEANE, K.; CAMPBELL, C.; SILVA, H., LOPES, M. C. A.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V.; COSTA, R. F. DA; FERREIRA, L. G.; LIMA M. A. P. e BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron scattering from methanol and ethanol. **Physical Review A** 77, 2008, p. 042705.
- [61] SCHULZ, G. J. Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules. **Reviews of Modern Physics** 45, 1973, p. 423.
- [62] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Electron collisions with nitrous oxide. **Physical Review A** 57, 1998, p. 3589.
- [63] SCHNEIDER, B. I.; COLLINS, L. A. Comparative study of low-energy $^2\Sigma_g^+$ and $^2\Pi_g$ scattering in molecular nitrogen. **Physical Review A** 30, 1984, p. 95.

- [64] FLOEDER, K.; FROMME, D.; RAITH, W.; SCHWAB, A.; SINAPIUS, G. Total cross section measurements for positron and electron scattering on hydrocarbons between 5 and 400 eV. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics** 18, 1985, p. 3347.
- [65] SZMYTKOWSKI, C.; KWITNEWSKI, S. Electron scattering on C₃H₆ isomers. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics** 35, 2002, p. 2613.
- [66] LOPES, A. R.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G.; BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron collisions with C₄H₆ isomers. **Physical Review A** 69, 2004, p. 014702.
- [67] BETTEGA, M. H. F.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V.; JO, A.; GAUF, A.; TANNER, J.; HARGREAVES, L. R.; KHAKOO, M. A. Collisions of low-energy electrons with isopropanol. **Physical Review A** 84, 2011, p. 042702.
- [68] KOSSOSKI, F.; FREITAS, T. C.; BETTEGA, M. H. F. Resonances in electron collision with C₂H₂Cl₂ isomers. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, 44, 2011, p. 245201.
- [69] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSESKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS M.; MONTGOMERY, J. A. GAMESS: General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems. **Journal of Computational Chemistry** 14, 1993, p. 1347.
- [70] BODE, B. M.; GORDON, M. S. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. **Journal of Molecular Graphics and Modeling**, 16, 1998, p. 133.
- [71] DUNNING JR, T. H. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. **Journal of Chemical Physics** 53, 1970, p. 2823.

- [72] DA COSTA, R. F.; DA PAIXÃO, F. J.; LIMA, M. A. P. Electron-impact excitation of H₂: minimal orbital basis for single configuration interaction. **Journal of Physics B** 37, 2004, L129. DA COSTA, R. F.; DA PAIXÃO, F. J.; LIMA, M. A. P. Cross sections for electron-impact excitation of the H₂ molecule using the MOB-SCI strategy. **Journal of Physics B** 38, 2005, p. 4363.
- [73] **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 79th edition, CRC Press, 1998.
- [74] AFLATOONI, K.; GALLUP, G. A.; BURROW, P. D. Dissociative electron attachment in nonplanar chlorocarbons with π^*/σ^* -coupled molecular orbitals. **The Journal of Chemical Physics** 132, 2010, p. 094306.